



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΟΛΤΩΝ ΠΡΟΕΝΥΔΑΤΩΜΕΝΗΣ
ΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ
ΑΥΤΗΣ ΜΕ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΤΥΠΟΥ PORTLAND

Διπλωματική Εργασία του
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ ΚΑΡΑΛΗ

Εξεταστική Επιτροπή:
ΚΩΣΤΑΚΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, Καθηγητής (Επιβλέπων)
ΚΑΒΟΥΡΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής,
ΜΑΡΙΝΟΣ ΙΩΑΝΝΗΣ, Χημ. Μηχ. Α.Γ.Ε.Τ. **ΗΡΑΚΛΗΣ**
Δ/ντης διασφάλισης ποιότητας

Χανιά, Μάιος 1999

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία είναι αποτέλεσμα συνεργασίας του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης με το Ελληνικό Κέντρο Ερευνών Τσιμέντου (Ε.Κ.Ε.Τ.), όπου έγινε και το μεγαλύτερο μέρος των εργαστηριακών μετρήσεων.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Γεώργιο Κωστάκη, για την επιλογή του θέματος, την βοήθεια και τη συμπαράσταση που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής, καθώς επίσης και τον κ. Ιωάννη Μαρίνο για τη συμμετοχή του στον καθορισμό του θέματος της εργασίας και την εν γένει βοήθεια που μου παρείχε, όπως και τον κ. Θ. Φιλίππου, τις κυρίες Χ. Μαλαμή και Ζ. Τσιμπούκη για τη βοήθεια και καθοδήγησή τους κατά την εκτέλεση των εργασιών και όλο το επιστημονικό προσωπικό του Ε.Κ.Ε.Τ. με το οποίο συνεργάστηκα για τη διεκπεραίωση της εργασίας αυτής. Επίσης ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Κ. Καβουρίδη για τον χρόνο τον οποίο διέθεσε για την αξιολόγηση αυτής της εργασίας, όπως και την κ. Ε. Μυστακίδου και τον κ. Γ. Αλεβίζο για τον χρόνο τον οποίο διέθεσαν και την βοήθεια την οποία μου προσέφεραν κατά το στάδιο της εργασίας στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία έχει ως σκοπό να συμβάλει στην μελέτη των ιπταμένων τεφρών που παράγονται από τη καύση λιγνίτη στον ατμοηλεκτρικό σταθμό της Δ.Ε.Η. στη Πτολεμαΐδα, αναφορικά με τη καταλληλότητά τους ως πρόσθετο υλικό για τη παραγωγή ποζολανικού τσιμέντου.

Για το σκοπό αυτό εξετάστηκαν τρία δείγματα ιπταμένων τεφρών, που είχαν υποστεί τη διαδικασία της άλεσης και διαβροχής στην ειδική μονάδα άλεσης ιπτάμενης τέφρας που βρίσκεται στη Πτολεμαΐδα.

Τα τρία δείγματα αυτών των τεφρών εξετάστηκαν ως προς την σύστασή τους και σε πολτούς και κονιάματα που παρασκευάστηκαν από αυτές, έγιναν όλες οι δοκιμές που προβλέπουν οι κανονισμοί ASTM και EN για την αξιολόγηση των πολτών και κονιαμάτων του τσιμέντου.

Από τις παραπάνω εργασίες προέκυψε ότι, ενώ η χημική σύσταση των ιπταμένων τεφρών που εξετάστηκαν ευρίσκονται εκτός των ορίων που θέτουν οι προδιαγραφές ASTM και EN, λόγω υψηλής περιεκτικότητας σε ελεύθερο CaO και σε SO_3^- , οι αντοχές τους σε θλίψη και κάμψη όταν αυτές αναμιγνύονται με τσιμέντο τύπου Portland, καθώς και οι μεταβολές όγκου, ευρίσκονται μέσα στα όρια των αναφερθέντων προδιαγραφών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Η ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ.....	1
1.1. Γενικά.....	1
1.2. Σύσταση των ιπταμένων τεφρών.....	4
1.2.1. Χημική σύσταση.....	4
1.2.2. Δομή των σωματιδίων –ορυκτολογική σύσταση.....	7
1.3. Φυσικές ιδιότητες.....	10
1.3.1. Λεπτότητα.....	10
1.3.2. Ειδικό βάρος.....	13
2. ΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΤΥΠΟΥ PORTLAND.....	14
2.1. Γενικά.....	14
2.2. Παραγωγή έψηση.....	16
2.3. Το κλίνκερ.....	19
2.4. Ενυδάτωση.....	21
2.5. Επίδραση των ορυκτών του κλίνκερ στην αντοχή του τσιμέντου.....	24
3. ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ PORTLAND.....	26
3.1. Γενικά.....	26
3.2. Προδιαγραφές για χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα.....	27
3.3. Ποζολανική δραστικότητα.....	30
3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την ποζολανική δραστικότητα.....	33
3.5. Ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας.....	34
3.6. Μορφές ετρινγκίτη και μεταβολές όγκου.....	39
3.7. Αποτελέσματα της χρήσης της ιπτάμενης τέφρας στο τσιμέντο.....	40

II. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

4. ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΠΗΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ.....	42
4.1. Προέλευση των δειγμάτων.....	42
4.2. Χημική ανάλυση με XRF.....	45
4.3. Κοκκομετρική ανάλυση.....	47
4.4. Πυκνότητα.....	50
4.5. Προσδιορισμός του αδιαλύτου υπολείματος.....	52
4.6. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα διεθνή πρότυπα.....	54
4.7. Προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων.....	55
5. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΤΕΦΡΟΠΟΛΤΟΥΣ.....	59
5.1. Γενικά.....	59
5.2. Μεθοδολογία παρασκευής των πολτών.....	52
5.3. Προσδιορισμός νερού κανονικής πλαστικότητας και χρόνου πήξεως.....	60
5.3.1. Νερό κανονικής πλαστικότητας.....	60
5.3.2. Χρόνος πήξης.....	62
5.4. Προσδιορισμός σταθερότητας όγκου.....	65
5.4.1. Η μέθοδος των δακτυλίων <i>Le Chatellier</i>	65
5.4.2. Η μέθοδος του αυτόκλειστου.....	72
5.5. Σύγκριση των αποτελεσμάτων των δοκιμών μεταβολής όγκου με τα όρια που θέτουν τα αντίστοιχα πρότυπα.....	75
5.6. Προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων.....	75
6. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΤΕΦΡΟΚΟΝΙΑΜΑΤΑ.....	80
6.1. Γενικά.....	80
6.2. Δοκιμές εξάπλωσης.....	80
6.3. Δοκιμές αντοχών.....	82
6.3.1. Αντοχή σε κάμψη.....	84
6.3.2. Αντοχή σε θλίψη.....	88

6.4. Μεταβολή όγκου.....	95
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	100
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	102
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	109
Πίνακες των μετρήσεων.....	109
Ακτινογραφήματα των δειγμάτων των ιπταμένων τεφρών.....	117

1.Η ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η ιπτάμενη τέφρα (I.T.) είναι ένα ανόργανο υπόλειμμα που παραμένει μετά τη καύση του κονιοποιημένου γαιάνθρακα στις μονάδες που χρησιμοποιούν ως καύσιμο τον τελευταίο και ορίζεται, κατά το ASTM-C618/84 το “λεπτά διαμερισμένο υπόλειμμα που είναι αποτέλεσμα της καύσεως κονιοποιημένου άνθρακα”. Στο BS-3892/82 σαν pulverized fuel ash (PFA) ορίζεται το στερεό υλικό που συλλέγεται με ηλεκτροστατικά και μηχανικά μέσα από τα αέρια καύσεως των εστιών που καίνε κονιοποιημένο άνθρακα. Στο μέγιστο των περιπτώσεων η I.T. είναι λεπτότερη από το τσιμέντο (R.C. Joshi and R.P.Lohtia, 1992), αποτελούμενη κυρίως από σφαιρικά υαλώδη σωμάτια και διάφορες κρυσταλλικές φάσεις. Η σύσταση των I.T. τόσο από χημική όσο και από ορυκτολογική άποψη κυμαίνεται σε ένα μεγάλο εύρος, πράγμα που οφείλεται κυρίως στη ποικιλία της σύστασης του ανόργανου μέρους των γαιανθράκων των διαφόρων κοιτασμάτων.

Οι ιπτάμενες τέφρες περιλαμβάνονται στη κατηγορία των ποζολανών. Σαν ποζολάνες χαρακτηρίζονται κατά το ASTM-C219/82a., “τα πυριτικά ή πυριτικά και αργιλικά υλικά, τα οποία από μόνα τους έχουν μικρές ή καθόλου υδραυλικές ιδιότητες, αλλά που σε λεπτά διαμερισμένη μορφή και παρουσία υγρασίας, αντιδρούν χημικά με υδροξείδιο του ασβεστίου σε συνήθεις θερμοκρασίες για να σχηματίσουν ενώσεις που κατέχουν υδραυλικές ιδιότητες”. Οι υδραυλικές ιδιότητες ενός υλικού, συνίστανται στο σχηματισμό, κάτω από την επίδραση του νερού, σταθερών ένυδρων ενώσεων ελάχιστα υδατοδιαλυτών, με μεγάλη μεταξύ αυτών και των αδρανών συνάφεια και που με τη πάροδο του χρόνου αυξάνουν τη συνοχή των πολτών και κονιαμάτων που προέρχονται από αυτή (Χ.Φτίκος κ.α.,1985). Ο όρος ποζολάνη προέρχεται από το αρχαίο χωριό της Ιταλίας Pozzuoli (Pozzolanic, 1997), όπου πριν 2300 χρόνια οι

Ρωμαίοι χρησιμοποιώντας ηφαιστειακή σποδό από τη τοποθεσία αυτή μαζί με ασβέστη και κροκαλομιγές εδαφικό υλικό κατασκεύαζαν τους τοίχους του Κολοσσαίου, των θερμών και του Πανθέου, από δυο παράλληλους τοίχους οπτοπλινθοδομής όπου το διάκενο γέμιζε με ποζολανικό κονίαμα (Χ.Φτίκος κ.α.,1985).

Με βάση τη ποζολανική τους ιδιότητα οι ιπτάμενες τέφρες έχουν διερευνηθεί και εφαρμοσθεί επιτυχώς σε πολλές εφαρμογές όπως:(Pozzolanic,1997)

- i. Στην οδοποιία για τη κατασκευή του σώματος της οδού, δηλαδή τις στρώσεις πάνω από τη στάθμη εδράσεως η οποία διαμορφώνεται με τη διάνοιξη της οδού γιατί η τέφρα εισάγεται σε ανάμιξη με επιτόπια υλικά σε μικρή αναλογία, προσφέροντας οικονομικά και τεχνικά πλεονεκτήματα, σε συνεργασία με την υδράσβεστο απέναντι τόσο του τσιμέντου όσο και της ασφάλτου σαν συνδετικό υλικό.
- ii. Ως σταθεροποιητικό εδαφών με στόχο την αύξηση της φέρουσας ικανότητας, τη βελτίωση της κοκκομετρικής διαβάθμισης και τη χρησιμοποίηση υλικών, αρχικά ακατάλληλων όπως υαλώδεις άμμοι, ισόκοκκοι άμμοι, αργιλούχα αμμοχάλικα και υλικά ευπαθή στο παγετό, αφού γίνει ανάμιξη αυτών με ιπτάμενη τέφρα.
- iii. Σαν κύριο υλικό κατασκευής επιχωμάτων, αφού σ' αυτό συνηγορεί η χαμηλή ξηρά πυκνότητα (1150 kgf/m^3 έναντι 2200 kgf/m^3 του αμμοχάλικου). Έτσι χρησιμοποιείται ως υλικό του σώματος του επιχώματος ή πίσω από τοίχους αντιστήριξης ή σαν υλικό της μεταβατικής ζώνης μεταξύ του ακροβάθρου μιας γέφυρας και του επιχώματος για την αποφυγή διαφορικής καθιζήσεως μεταξύ της άκαμπτου κατασκευής της γέφυρας και του εύκαμπτου επιχώματος.
- iv. Σε διεργασίες προστασίας περιβάλλοντος ως βοηθητικό μέσο διήθησης με πίεση, για την αφυδάτωση της ιλύος των αποβλήτων

(εξοικονομώντας παράλληλα άλλα υλικά όπως ο τριχλωριούχος σίδηρος και η άσβεστος). Ιχνοστοιχεία όπως βανάδιο και μολυβδαίνιο μπορούν να εξαχθούν από ορισμένες τέφρες.

ν. Ως πρόσθετο υλικό στο τσιμέντο τύπου Portland, είτε κατά την άλεση του κλίνκερ, είτε με ξεχωριστή άλεση των δυο υλικών και εν συνεχεία ανάμιξη, βελτιώνοντας ορισμένες ιδιότητες του τσιμέντου, όπως την αντοχή στη προσβολή διαβρωτικών υδάτων, την αντοχή σε θλίψη κ.α., μειώνοντας παράλληλα την εκλυόμενη θερμότητα ενυδάτωσης.

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα βιομηχανικό παραπροϊόν αυξανόμενου ενδιαφέροντος, αν λάβουμε υπ' όψην το γεγονός ότι η παγκόσμια παραγωγή το έτος 1977, όπως αυτή αναφέρεται από τον Manz, ανήρχετο στους 278 εκατομμύρια τόνους (E.E.Berry and V.M.Malhotra, 1986) και ότι από αυτήν ένα μικρό ποσοστό της τάξεως του 15 % διετίθετο προς εκμετάλλευση. Οι ρυθμοί αύξησης της παραγωγής Ι.Τ. είναι της τάξεως του 10% ετησίως, γεγονός που θέτει περιβαλλοντολογικούς προβληματισμούς για το τόπο και το τρόπο απόρριψής της.

Στην Ελλάδα, σύμφωνα με στοιχεία που αναφέρθηκαν σε διημερίδα της Δ.Ε.Η. τον Απρίλιο του 1983 η παραγωγή Ι.Τ. εκτιμήθηκε σε 4,44 εκατομμύρια τόνους από την οποία 1,23 εκατομμύρια τόνοι απορροφήθηκαν από τις τσιμεντοβιομηχανίες.

1.2. ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ

1.2.1. Χημική σύσταση

Τόσο η χημική, όσο και η ορυκτολογική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας, εξαρτώνται από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες καθώς και από τη μεθοδολογία καύσεως των στερεών καυσίμων. Συγκεκριμένα η χημική σύσταση επηρεάζεται από το υλικό καύσης, ενώ η ορυκτολογική σύσταση εξαρτάται από τη μεθοδολογία της καύσεως (Β.Κασσελούρη, 1977).

Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές (μέσοι όροι) χημικής αναλύσεως ιπτάμενης τέφρας από διάφορες χώρες.

Οι περιεκτικότητες που αναφέρονται στο πίνακα 1.1 αποτελούν μέτρο κατάταξης των ιπτάμενων τεφρών σε διάφορες κατηγορίες διεθνώς. Έτσι κατά ASTM C-618 κατατάσσονται στις κατηγορίες F και C* (πίνακας 1.2), ενώ με βάση το τύπο του Jaggige κατατάσσονται σε ποζολανικές και υδραυλικές (F.M.Lea, 1970).

$$K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{αλκάλια}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Για $1 < K < 2$ το υλικό χαρακτηρίζεται υδραυλικό.

Για $0,05 < K < 0,2$ το υλικό χαρακτηρίζεται ποζολάνη.

Για $0,2 < K < 1$ το υλικό έχει συγχρόνως υδραυλικές και ποζολανικές ιδιότητες.

*Η class F θεωρείται ποζολανικό υλικό, ενώ η class C η οποία περιέχει ιδιαίτερα μεγάλο ποσοστό CaO και λίγο C₃S και C₂S θεωρείται υδραυλικό υλικό τσιμεντώδους φύσεως.

Βέβαια ο τύπος αυτός δεν είναι απόλυτος, αλλά μόνο ενδεικτικός και απαιτείται μια σειρά δοκιμών για το πλήρη χαρακτηρισμό του υλικού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: Τυπική σύσταση ιπτάμενων τεφρών ανά τον κόσμο
(Κ.Δ.Μάτης, Ε.Δεληγιάννη-Γιαννακουδάκη, 1983)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
Η.Π.Α.	44.1	20.8	17.5	4.7	1.1	1.2	0.7	2.0	7.8
Μ.Βρετανία	46.1	27.0	10.5	3.0	1.9	1.6	0.9	3.3	3.8
Γαλλία	48.5	25.9	8.0	6.0	2.3	1.0	0.6	4.0	3.7
Γερμανία	41.2	24.4	13.9	5.0	1.8	0.7	-	-	9.6
Ρωσία	55.1	26.0	7.8	5.0	1.8	1.6	-	-	-
Ιαπωνία	58.0	25.8	4.3	3.9	1.5	0.3	1.5	2.1	0.7

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2.: Κλάσεις τεφρών κατά τα Αμερικάνικα πρότυπα (R.C. Joshi, R.P. Lohtia 1991)

	ΤΥΠΟΣ	S+A+F Min%	CaO min%	SO ₃ min%	Υγρασία Max%	LOI Max%
F	Βιτουμενιούχος	70.0	-	5.0	3.0	6.0
C	Υπο-βιτουμενιούχος & λιγνίτης	50.0	10	5.0	3.0	6.0

- S+A+F = SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃
- LOI (loss of ignition - απώλεια πύρωσης)

Όπως αναφέρεται στα συμπεράσματα αρκετών Ελλήνων ερευνητών (ΔΙΗΜΕΡΙΔΑ Δ.Ε.Η., 1983) οι ελληνικές Ι.Τ. κατατάσσονται σε δυο βασικές κατηγορίες:

α) Στις πλούσιες σε SiO₂ που έχουν ως επί το πλείστον ποζολανικές ιδιότητες (Ι.Τ. Μεγαλοπόλεως) και

β) Στις πλούσιες σε CaO που έχουν ως επί το πλείστον υδραυλικές ιδιότητες (Ι.Τ. Αλιβερίου και Πτολεμαΐδας).

Στις τέφρες που παρουσιάζουν υδραυλικές ιδιότητες αξίζει να σημειωθεί, πως οι χημικές ενώσεις που προκύπτουν κατά την αντίδρασή τους με νερό, ομοιάζουν με εκείνες που προκύπτουν από την αντίδραση τσιμέντου Portland με νερό, (η αντίδραση αυτή συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας). Αναφερόμενοι στις ελληνικές τέφρες χαρακτηριστικός είναι ο πίνακας 1.3 απ' όπου και διαφαίνεται το σημαντικό μειονέκτημα της μεγάλης διακυμάνσεως της χημικής συστάσεως της Ι.Τ. Πτολεμαΐδας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3: *Τυπική σύσταση ορισμένων Ελληνικών ιπτάμενων τεφρών* (Χ. Φτικός, Σ. Τσίμας κ.α., 1985)

% Περιεκτικότητα σε Οξείδια	Ι.Τ. Μεγαλοπόλεως	Ι.Τ. Πτολεμαΐδος	Ι.Τ. Αλιβερίου
SiO ₂	40-45	13-35	35
Al ₂ O ₃	15-25	9-20	15
Fe ₂ O ₃	6,5-10	3,5-7,0	8
CaO	12-18	30-50	25
MgO	1,8-2,8	1,5-4,5	2
SO ₃	1,5-3,5	4-11	2,5
K ₂ O	1,5-2,0	0,5-1,1	2
Na ₂ O	~ 0,5	0,6-0,8	0,5
Ελεύθερο CaO	-	9-15	3
Απώλεια πυρώσεως	0,9-2,8	1-7,5	-
Αδιάλυτο υπόλειμμα	30-45	12-32	25-30

Σύμφωνα με συμπεράσματα Ελλήνων ερευνητών που πραγματοποίησαν έρευνες σε ιπτάμενες τέφρες του Α.Η.Σ. Πτολεμαΐδας (ΔΙΗΜΕΡΙΔΑ Δ.Ε.Η., 1992), διαπιστώνεται διαφοροποίηση της σύστασης της Ι.Τ. στα κοκκομετρικά της κλάσματα η οποία έχει ως εξής:

Για το CaO διαπιστώνεται εντονότερη η παρουσία του στα μικρόκοκκα κλάσματα και σταδιακή υποβάθμιση στα μεγαλύτερων διαστάσεων κόκκων κλάσματα. Στις μεταβολές αυτές το CaO συνοδεύεται από ανάλογες μεταβολές του SO_3 . Αντίστροφη είναι η συμπεριφορά του SiO_2 , του οποίου η παρουσία είναι ασθενέστερη στα μικρόκοκκα κλάσματα, ενώ γίνεται εντονότερη στα μεγάλου μεγέθους κόκκων κλάσματα. Ομοίως και η παρουσία των K_2O και Na_2O είναι υποβαθμισμένη στα μικρόκοκκα κλάσματα. Υπαίτιες διαδικασίες γι' αυτή τη διαφοροποίηση μπορεί να θεωρηθούν είτε επιλεκτικές γεωχημικές διεργασίες, είτε μηχανισμοί εξαέρωσης-συμπύκνωσης πτητικών συστατικών.

1.2.2. Δομή των σωματιδίων-ορυκτολογική σύσταση

Η ορυκτολογική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών ποικίλει ανάλογα με το τύπο, τη λεπτότητα και το σύστημα καύσης του κονιοποιημένου στερεού καυσίμου. Οι κύριες ομάδες ορυκτών που απαντώνται στα στερεά καύσιμα είναι (S.K.Majumdar, 1968) :

- α. Αργιλικά, π.χ. καολινίτης.
- β. Ανθρακικά, π.χ. ασβεστίτης, σιδερίτης.
- γ. Θειούχα, π.χ. σιδηροπυρίτης, μαρκασίτης.
- δ. Διάφορα άλλα ορυκτά π.χ. χαλαζίας, άστριοι, απατίτης κλπ.

Κατά τη καύση στο σταθμό αυτά υπόκεινται σε χημικές αντιδράσεις και μετατροπές φάσεων και δίδουν ορυκτά όπως μουλίτης, μαγνητίτης,

αιματίτης, τριδυμίτης, γυαλί καθώς επίσης και άκαυστα υπολείμματα του καυσίμου στην ιπτάμενη τέφρα.

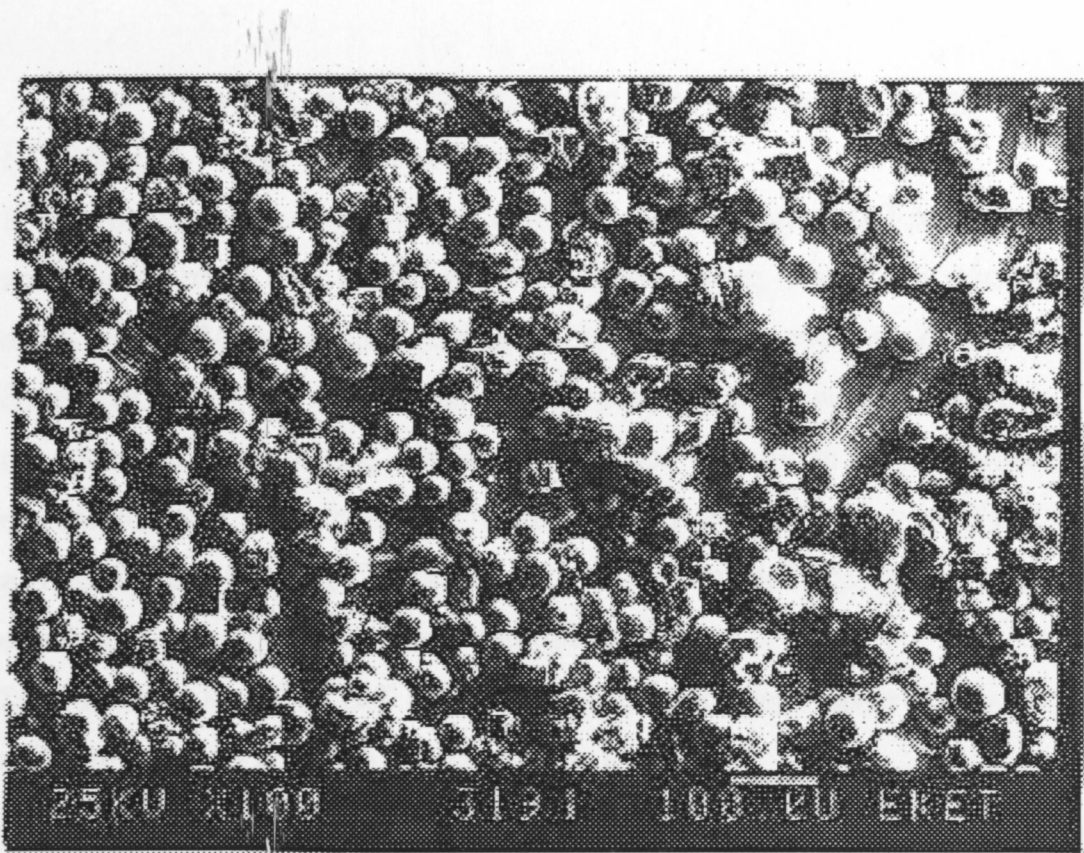
Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά κάθε τέφρας προσδιορίζονται από τη διερεύνηση της με σύγχρονες μεθόδους, όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σαρώσεως και η περίθλαση ακτίνων -X, (M.Murat A.Negro, 1974).

Η Ι.Τ. όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.1., φαίνεται σαν σκόνη αποτελούμενη από λεπτούς σφαιρικούς κόκκους το μέγεθος των οποίων ποικίλει από 0,5-200 μm . Το σχήμα και το χρώμα της είναι μεταβλητό, ενώ περιέχει μικρές οπές ή στερεές σφαίρες, γωνιακούς κόκκους με εξογκώματα και κοιλότητες ανοιχτές ή όστρακα. Η υπόλοιπη επιφάνεια των κόκκων είναι γενικά λεία και στιλπνή.

Ορισμένοι τύποι εστιών, όπως π.χ. οι χαμηλής εκπομπής σε NO_x (M.D.A.Thomas and D.J.Harrison, 1991), έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία στο θάλαμο καύσης και μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του προς καύση υλικού με αποτέλεσμα η παραγόμενη τέφρα να έχει λιγότερο σφαιρικό σχήμα και περισσότερο γωνιώδες (συσσωματώματα-agglomerated).

Επιπροσθέτως η χαμηλότερη θερμοκρασία καύσης αφήνει περισσότερο άκαυστο άνθρακα στη τέφρα ο οποίος, λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, οδηγεί σε αυξημένες απαιτήσεις σε νερό κατά την ενυδάτωση της Ι.Τ..

Στον πίνακα 1.4 δίδονται ορισμένες ενδεικτικές τιμές για τα ποσοστά στα οποία κυμαίνονται οι κρυσταλλικές φάσεις σε διάφορα αντιπροσωπευτικά δείγματα ιπτάμενων τεφρών προερχόμενων από τη καύση λιθανθράκων από Αγγλία, Αμερική και Ιαπωνία, όπως αυτές καταγράφηκαν από τους Simons, Jeffery και Kokubu (H.S.Simons, J.W.Jeffery, 1960).



ΕΙΚΟΝΑ 1.1: Σωματίδια Ι.Τ. (ERM, Ε.Κ.Ε.Τ.)

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4: Ορυκτά περιεχόμενα στην ιπτάμενη τέφρα (H.S.Simons, J.W.Jeffery, 1960).

Ορυκτό	%	%	%
	Αγγλία	Αμερική	Ιαπωνία
Χαλαζίας	1,0-6,5	0,0-4,0	5,4-11,8
Μουλίτης	9,0-35.0	0,0-16,0	8,0-18,0
Μαγνητίτης	5.0 ή λιγότερο	0,0-30	-
Αιματίτης	5.0 ή λιγότερο	1,0-8,0	0,5-5,3
Γυαλί	50-90	50-90	69-84

Άλλα ορυκτά που έχουν εντοπισθεί είναι π.χ. τα παρακάτω (S.Diamond, 1981):
περίκλαστο (MgO), ανυδρίτης (CaSO₄), τεναρτίτης (Na₂SO₄), αρκανίτης (K₂SO₄), καθώς επίσης σε ορισμένες τέφρες τα ακόλουθα:
Ιλλίτης (K₂O.3AlO₃.6SiO₂.3H₂O), μερβινίτης Ca₃Mg(SiO₄)₂ , μελίλιθος (Ca₂Al₂SiO₇) και σοδάλιθος (Na₄Al₃ClSi₃O₁₂).

Όσον αφορά τις Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες, έχουν παρατηρηθεί (Χ.Φτίκος, Σ.Τσίμας κ.α., 1985), τα ακόλουθα:

Η συχνότητα κόκκων ποζολάνης στην Ι.Τ. Μεγαλόπολης (Ι.Τ.Μ.) είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη της Ι.Τ. Πτολεμαΐδας. Ακόμη οι κόκκοι αυτοί της Ι.Τ.Μ. εμφανίζουν αυξημένο πορώδες και επομένως είναι πιο δραστικοί. Στην Ι.Τ.Μ. παρατηρείται ένα αρκετά υψηλό ποσοστό υαλώδους υποστρώματος μέσα στο οποίο τα κύρια κρυσταλλικά συστατικά που παρατηρούνται είναι ως επί το πλείστον χαλαζίας, πλαγιόκλαστα (κυρίως λαβραδορίτης), λίγο ανυδρίτης, μαγνητίτης, ψευδοβολαστονίτης και αργίλικό τριασβέστιο (C_3A).

Στην Ι.Τ. Πτολεμαΐδας (Ι.Τ.Π.) το υαλώδες υπόστρωμα εμφανίζεται σε πολύ χαμηλότερο ποσοστό από εκείνο της Ι.Τ.Μ.

Κυριότερες φάσεις στην Ι.Τ.Π είναι η ελευθέρα άσβεστος, ο ανυδρίτης, ο ασβεστίτης, λίγα πλαγιόκλαστα και δευτερευόντως πυριτικό διασβέστιο κυρίως της γ-μορφής που δεν έχει υδραυλικές ιδιότητες, ασβεσταργίλικές ενώσεις και πυριτικό τριασβέστιο σε πολύ μικρά ποσοστά.

1.3. ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

1.3.1. Λεπτότητα

Η λεπτότητα είναι μια από τις ουσιώδεις παραμέτρους που πρέπει να συνεκτιμηθεί προκειμένου για να ορισθεί η ικανότητα της τέφρας να προστεθεί στο τσιμέντο, αφού αυτή επιδρά στο ρυθμό ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών. Η λεπτότητα των τεφρών κυμαίνεται σε όρια μεγάλου εύρους, από $2000 \text{ cm}^2/\text{gr}$ ως $10000 \text{ cm}^2/\text{gr}$. Σύμφωνα με διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα και αναφερόμενοι στο πλείστον των περιπτώσεων η λεπτότητα των Ι.Τ. διαμορφώνεται από το μέγεθος και το είδος των σωματιδίων ως εξής:

Τα πολύ μικρού μεγέθους σωματίδια της Ι.Τ. είναι κυρίως σφαιρικά και φτιαγμένα από καθαρό γυαλί, ενώ τα σπογγώδη σωματίδια δημιουργούνται από παράλληλη τήξη ορυκτών. Οι καθαρές υάλινες σφαίρες είναι μικρότερες και έχουν τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ενώ τα σπογγώδη είναι τα μεγαλύτερα και με τη μικρότερη ειδική επιφάνεια (R.C.Joshi and R.P.Lohtia 1992).

Περίπου το 60% του αριθμού των σωματιδίων έχουν διάμετρο μικρότερη από 3μm, όμως αυτά συνεισφέρουν στο συνολικό βάρος λιγότερο από 10%. Ο περισσότερος, αν όχι όλος, ο άκαυστος άνθρακας βρίσκεται στο κλάσμα το μεγαλύτερο των 45μm. Όμως όταν πρόκειται για τέφρες προερχόμενες από βιτουμενιούχους άνθρακες το μέγεθος αυτών των σωματιδίων κυμαίνεται μεταξύ 7 και 12μm, που είναι μικρότερο από το μέσο μέγεθος των σωματιδίων της Ι.Τ., με συνέπεια την αύξηση της ειδικής επιφανείας. Άρα λοιπόν η ειδική επιφάνεια κυμαίνεται μεταξύ 2000 και 10000 cm²/gr εξαρτώμενη πάντα από το ποσοστό συμμετοχής των λεπτών σωματιδίων στην Ι.Τ. Ορισμένα χαρακτηριστικά ιπτάμενων τεφρών γαιανθράκων канаδικής προέλευσης παρουσιάζονται στο πίνακα 1.5 (R.C.Joshi and B.K.Marsh, 1987).

Τα αντίστοιχα δεδομένα για τις Ελληνικές Ιπτάμενες Τέφρες έχουν ως εξής:

Διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς τη λεπτότητά τους. Συγκεκριμένα η Ι.Τ. Μεγαλοπόλεως έχει μια ειδική επιφάνεια της τάξης των 2500-3000 cm²/gr (Blaine) και μια κοκκομετρία με $R_{90}=3\%$ $R_{200}=13\%$. Η Ι.Τ. Πτολεμαΐδας έχει μια ειδική επιφάνεια 5000-6000 cm²/gr και μια κοκκομετρία $R_{90}=10,5\%$ και $R_{200}=3\%$. Για σύγκριση αναφέρεται ότι το τσιμέντο Portland έχει ειδική επιφάνεια κατά Blaine περίπου 3000 cm²/gr (Χ.Φτικός, Σ.Τσίμας, Ν.Μαρσέλος κ.α., 1985).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5: Χαρακτηριστικά ορισμένων ιπτάμενων τεφρών γαιανθράκων Καναδικής προελεύσεως (R.C.Joshi and B.K.Marsh, 1987)

ΤΥΠΟΣ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ	Προέλευση	Ειδικό βάρος	R45μm	Ειδική επιφάνεια (m ² /gr)
Υπο- βιτουμενιούχος	Alberta	2,19	32,0	1,52
Υπο- βιτουμενιούχος	Alberta	1,92	26,0	1,61
Υπο- βιτουμενιούχος	Alberta	1,91	22,0	1,61
Υπο- βιτουμενιούχος	Alberta	2,03	9,8	1,64
Λιγνίτης	Saskatchewan	2,54	2,8	1,14
Υπο- βιτουμενιούχος	Saskatchewan	2,15	20,4	6,70
Λιγνίτης	Saskatchewan	2,37	44,8	1,01
Λιγνίτης	Saskatchewan	2,39	26,6	3,47
Βιτουμενιούχος	Ontario	2,46	24,0	0,55
Βιτουμενιούχος	Ontario	2,31	27,0	3,28
Βιτουμενιούχος	New Brunswick	2,94	21,4	2,68
Βιτουμενιούχος	New Brunswick	2,87	26,4	0,43
Βιτουμενιούχος	Nova Scotia	2,53	28,2	0,85
Υπο- βιτουμενιούχος	Nova Scotia	2,44	34,2	0,67

1.3.2. Ειδικό βάρος

Κατά κανόνα τα σωματίδια της Ι.Τ. είναι ελαφρύτερα από εκείνα του τσιμέντου. Στο τσιμέντο το ειδικό βάρος κυμαίνεται μεταξύ $3,1 \text{ gr/cm}^3$ και $3,5 \text{ gr/cm}^3$ (Γ.Κ.Παρισάκης, 1981), ενώ στις Ι.Τ. κυμαίνεται μεταξύ $1,9 \text{ gr/cm}^3$ και $2,9 \text{ gr/cm}^3$. Βλέπουμε και πάλι τη μεγάλη διακύμανση και σ' αυτή τη φυσική σταθερά της Ι.Τ. η οποία διακύμανση ερμηνεύεται ως εξής:

Το ειδικό βάρος των κενοσφαιρών είναι περίπου 1 gr/cm^3 , ενώ των υπολοίπων σφαιρικών (χρώματος καφέ-μαύρου) είναι περίπου $4,8 \text{ gr/cm}^3$ και περιέχουν το 50 με 95% του ολικού σιδήρου της Ι.Τ. Τα σωματίδια του άκαυστου άνθρακα έχουν ένα ειδικό βάρος γύρω στο $1,3 \text{ gr/cm}^3$. Συνεπώς το ειδικό βάρος της Ι.Τ. εξαρτάται άμεσα από τα ποσοστά συμμετοχής των σωματιδίων αυτών στη σύνθεση της Ι.Τ. (R.C. Joshi and R.P. Lohtia, 1992).

Για τις Ελληνικές Ι.Τ. τα δεδομένα έχουν ως εξής::

Το ειδικό τους βάρος ποικίλει, εξαρτώμενο και από την αρχική τους λεπτότητα, σε τιμές από 1,9 ως $2,6 \text{ gr/cm}^3$. Η Ι.Τ. Μεγαλοπόλεως εμφανίζει ελαφρά μικρότερες τιμές από την Ι.Τ. Πτολεμαΐδος (Σ.Τσίμας, Γ.Παρισάκης 1977).

2. ΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ ΤΥΠΟΥ PORTLAND

2.1. ΓΕΝΙΚΑ

Ο όρος τσιμέντο έχει τις ρίζες του στους Ρωμαϊκούς χρόνους, όπου με τον όρο αυτό χαρακτηρίζονταν υλικά με συνδετικές ικανότητες και κυρίως κονιάματα που χρησιμοποιούσαν οι τότε κατασκευαστές, προκειμένου για σύνδεση λίθων στις κατασκευές των (Χ.Λαγγιώτης 1960). Στη τεχνική ορολογία, τσιμέντα ονομάζονται οι υδραυλικές κονίες οι οποίες αποτελούνται κυρίως από οξειδία του ασβεστίου, πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου. Οι υδραυλικές κονίες σκληρύνονται παρουσία ύδατος, μέσα σε αυτό ή στον αέρα και αποκτούν συνδετικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα στο χρόνο.

Σήμερα κυριαρχεί διεθνώς, σε ποσότητα και εύρος χρήσεων, ένας τύπος τσιμέντου που ονομάζεται “κοινό τσιμέντο Portland” (ordinary Portland cement- OPC) (Κ.Γαλανοπούλου, 1996). Ως τσιμέντο Portland κατά ASTM ορίζεται το προϊόν που προκύπτει από την έψηση στη θερμοκρασία κλινκεροποίησης ($1400^{\circ} - 1500^{\circ} \text{C}$) πλήρως ομογενοποιημένου μίγματος αποτελούμενο από περίπου 75% ασβεστόλιθο και 25% αργίλοπυριτικά υλικά και συνάλεση του δημιουργούμενου προϊόντος, καλούμενου κλίνκερ, με τη κατάλληλη ποσότητα γύψου (Γ.Κ.Παρισάκης 1981).

Οι χημικοί τύποι στη Χημεία τσιμέντου εκφράζονται συνήθως σαν άθροισμα οξειδίων, έτσι π.χ. το πυριτικό τριασβέστιο (Ca_3SiO_5) γράφεται σαν $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, συνήθως όμως χρησιμοποιούνται συντμήσεις στη γραφή των χημικών τύπων των οξειδίων όπως αυτά συμβολίζονται στο πίνακα 2.1 (G.C.Bye, 1983).

Έτσι για παράδειγμα το $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ γράφεται C_3S , το $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ γράφεται C_4AF κ.ο.κ.

Εκτός του κοινού τσιμέντου Portland υπάρχουν κι άλλοι τύποι τσιμέντου Portland, που κατά ASTM διακρίνονται στους τύπους I έως V ανάλογα με τα χαρακτηριστικά τους και το πεδίο εφαρμογής τους. Ο τύπος I είναι γενικής χρήσεως (OPC), ο τύπος II επίσης γενικής χρήσεως με ιδιαίτερα

χαρακτηριστικά τη μέση θερμότητα ενυδατώσεως και τη μέτρια αντοχή στα θειικά. Ο τύπος ΙΙΙ είναι μεγάλης ισχύος ενώ ο τύπος ΙV παρουσιάζει μικρή θερμότητα ενυδατώσεως και τέλος ο τύπος V είναι υψηλής αντοχής σε θειικά (Πίνακας 2.2, Bogue 1955)

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: Συμβολισμοί οξειδίων στη χημεία τσιμέντου (G.C.Bye,1983).

C = CaO	M = MgO	P = P ₂ O ₅
A = Al ₂ O ₃	H = H ₂ O	f = FeO
S = SiO ₂	N = Na ₂ O	T = TiO ₂
F = Fe ₂ O ₃	K = K ₂ O	S = SO ₃
	L = Li ₂ O	C = CO ₂

Τα χαρακτηριστικά αυτά επηρεάζονται από τη σχετική αναλογία των φάσεων καθώς και από άλλες παραμέτρους, όπως η λεπτότητα αλέσεως (Παρισάκης 1981).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2: Τύποι τσιμέντου *Portland* κατά *ASTM* (Bogue 1955).

Τύπος	Περιγραφή	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	MgO	CaO	CaSO ₄
I	OPC	45	27	11	8	2,9	0,5	3,1
II	Μέσης θερμ. ενυδάτωσης	44	31	5	13	2,5	0,4	2,8
III	Υψηλών αρχικών αντοχών	53	19	11	9	2,0	0,7	4,0
IV	Χαμηλής θερμ. ενυδάτωσης	28	49	4	12	1,8	0,2	3,2
V	Αντοχής σε θειούχα	38	43	4	9	1,9	0,5	2,7

Στον πίνακα 2.3 φαίνονται μερικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες ενός τσιμέντου τύπου Portland (Teoreanu I., Dumitrescu C., 1982).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.3: Τυπικές τιμές αντοχής σε θλίψη και γραμμικής διόγκωσης ενός τσιμέντου τύπου Portland
(Teoreanu I., Dumitrescu C., 1982).

Αντοχή σε θλίψη (N/mm ²)			Γραμμική διόγκωση %		
2 ημ.	7ημ.	28ημ.	3ημ.	7ημ.	28ημ.
11,6	34,6	49,1	-0,04	-0,06	-0,15

Στη χημεία τσιμέντου χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες έννοιες προκειμένου να οριστούν διάφορα φαινόμενα και διαδικασίες (H.F.W.Taylor, 1964) :

Πάστα (paste) : Έτσι καλείται το μίγμα νερού και τσιμέντου.

Κονίαμα: Μίγμα τσιμέντου άμμου και νερού.

Σκυρόδεμα (concrete) : Μίγμα τσιμέντου αδρανών και νερού.

Πήξη (setting time) : Η αρχική σκλήρυνση του μίγματος, η οποία πραγματοποιείται μέσα σε λίγες ώρες.

Σκλήρυνση (hardening) : Έτσι χαρακτηρίζεται η διαδικασία απόκτησης αντοχών από το μίγμα, η οποία είναι μια αργή διαδικασία. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το τσιμέντο Portland αποκτά τη μέγιστη αντοχή του μετά από πάροδο δυο ετών, κάτω από συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας.

Αντιδράσεις ενυδάτωσης (hydration reactions): Οι αντιδράσεις που προκαλούν τη πήξη και την απόκτηση αντοχών από το μίγμα.

2.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ-ΕΨΗΣΗ

Για τη παραγωγή του τσιμέντου Portland φέρεται μίγμα ασβεστολίθου, αργίλου, άμμου και προσθέτων, ευτηκτικών κυρίως, το

καλούμενο φαρίνα, σε περιστροφική κάμινο όπου πραγματοποιείται η έψησή της (Παρισάκης, 1981).

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.4: *Περιεκτικότητα σε οξείδια ενός τσιμέντου τύπου Portland*, (F.M. Lea, 1956).

<i>Οξείδια</i>	<i>Περιεκτικότητα %</i>
CaO	62-67
SiO ₂	19-25
Al ₂ O ₃	4-8
Fe ₂ O ₃	2-5
MgO	0,1-3
Na ₂ O+K ₂ O	0,2-1,3
SO ₃	1-3

Κατά τη διάρκεια παραμονής του μίγματος των υλικών μέσα στη κάμινο, όπου η θερμοκρασία φθάνει τους 1500⁰ C, τα υλικά μετατρέπονται με αντιδράσεις διασπάσεως και μετασχηματισμού σε ασβεστοπυριτικές, ασβεσταργίλικές και ασβεστοσιδηραργίλικές ενώσεις που στο σύνολό τους αποτελούν το clinker.

Το προϊόν αυτό είναι ένα χονδρόκοκκο υλικό και εν συνεχεία συναλέθεται με γύψο (προστίθεται ο τελευταίος σε ποσοστό 5 %) και μετατρέπεται στο τσιμέντο Portland. Μία ενδεικτική σύσταση του OPC, σε οξείδια, δίδεται στο πίνακα 2.4.

Η σύνθεση του μίγματος πρώτων υλών είναι καθοριστικός παράγοντας στην έψηση για την επίτευξη μιας δεδομένης ποιότητας τσιμέντου. Στη πράξη, για το σκοπό του ελέγχου της σύνθεσης, χρησιμοποιούνται δείκτες, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι (Γ.Κ.Παρισάκης, 1981):

- **LSF**: βαθμός κορεσμού σε άσβεστο, που αναφέρεται στο λόγο του δρώντος CaO μέσα στο clinker προς το μέγιστο CaO που απαιτείται για το σχηματισμό των φάσεων του clinker

- **SR**: πυριτικός δείκτης, που αναφέρεται στο ποσοστό της υγρής φάσης και τη τάση επικάλυψης μέσα στη περιστροφική κάμινο
- **AR**: αργιλικός δείκτης, που προσδιορίζει τη σύνθεση της υγρής φάσης στο clinker.

Στον πίνακα 2.5 παρουσιάζονται οι κυριότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την έψηση (Γ.Κ.Παρισάκης, 1981):

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.5 *Αντιδράσεις κατά την έψηση των πρώτων υλών ενός τσιμέντου τύπου Portland* (Γ.Κ.Παρισάκης, 1981).

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ $^{\circ}\text{C}$	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ
500-600	Αφυδάτωση και διάσπαση των αργίλων, σχηματισμός μετακαολινίτου
600-700	Διάσπαση του MgCO_3 προς $\text{MgO} + \text{CO}_2$
700-800	Διάσπαση του CaCO_3 προς $\text{CaO} + \text{CO}_2$
800-900	Σχηματισμός του $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
900-950	Μεταβολή των άμορφων Al_2O_3 και SiO_2 σε κρυσταλλικά
900-1000	Έναρξη σχηματισμού του $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ή του $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ το οποίο στους $1000-1100^{\circ}\text{C}$ διασπάται
1100-1200	Σχηματισμός του $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ και του $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
1260-1300	Πρώτη εμφάνιση της υγρής φάσης
1300-1450	Σχηματισμός του $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, μείωση του ελευθέρου CaO

Η έψηση αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα μέρη της διαδικασίας παραγωγής τσιμέντου επειδή κατά τη διάρκεια της έψησης γίνονται όλοι οι χημικοί μετασχηματισμοί, ενώ από αυτήν εξαρτάται κατά μεγάλο ποσοστό η ποιότητα του τελικού προϊόντος και τέλος η έψηση μετέχει με

ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 30% στο κόστος παραγωγής του τσιμέντου (Γ.Κ.Παρισάκης 1981).

2.3.ΤΟ ΚΛΙΝΚΕΡ

Μετά την έψηση, ακολουθεί γρήγορη ψύξη του κλίνκερ με αποτέλεσμα την δημιουργία και σταθεροποίηση των κατάλληλων κρυσταλλικών μορφών (β - C_2S , C_3S) (F.M.Lea, 1970). Το κλίνκερ όπως βγαίνει από τη περιστροφική κάμινο έχει πολύ ασθενείς υδραυλικές ιδιότητες, ενώ λεπτοαλεσμένο, όταν έρθει σε επαφή με το νερό, αντιδρά ταχύτατα εκλύοντας μεγάλη ποσότητα θερμότητας. Για τη ρύθμιση της πήξης και την απόκτηση κατάλληλης εργασιμότητας, απαιτείται συνάλεση αυτού με κατάλληλη ποσότητα γύψου.

Το κλίνκερ αποτελείται βασικά από τέσσερις φάσεις οι οποίες φαίνονται στο πίνακα 2.6 (Παρισάκης,1985)

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.6: Τα ορυκτά του κλίνκερ (Παρισάκης,1985).

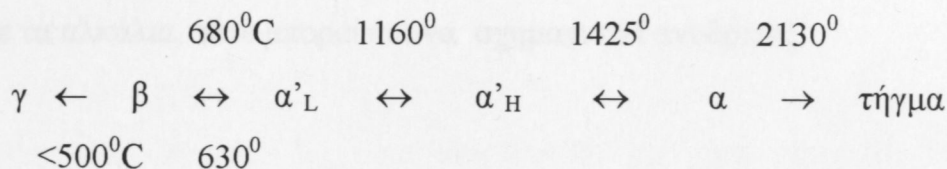
Ονομασία	Τύπος	Συντμήσεις	Χαρακτηρισμός των ορυκτών που εμφανίζονται στο κλίνκερ
Πυριτικό τριασβέστιο	$3CaO.SiO_2$	C_3S	Αλίτης
Πυριτικό διασβέστιο	$2CaO.SiO_2$	C_2S	Βελίτης
Αργιλικό τριασβέστιο	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	Αργιλική φάση
Σιδηραργιλικό ασβέστιο	$2CaO.PAl_2O_3.$ $(1-P)Fe_2O_3$	C_2APF_{1-P}	Φάση του φερρίτη

Τα οξείδια που απαρτίζουν αυτές τις φάσεις είναι τα CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και καταλαμβάνουν το 95% του κλίνκερ.

Το υπόλοιπο 5% απαρτίζεται από οξείδια όπως, MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , Cl^- , P_2O_5 , Cr_2O_3 , TiO_2 κ.ά.

Όλες οι κύριες φάσεις στο κλίνκερ εμφανίζονται σαν πολυσύνθετα στερεά διαλύματα, ενώ επιπροσθέτως χαρακτηριστική ιδιότητα σε ορισμένες φάσεις είναι η πολυμορφία η οποία επηρεάζεται από τον τρόπο της ψύξης και τη θερμοκρασία (G.C.Bye 1983).

Έτσι το πυριτικό διασβέστιο (C_2S) βρίσκεται σε πέντε διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές, σαν $\alpha-C_2S$, α'_H-C_2S , α'_L-C_2S , $\beta-C_2S$ και $\gamma-C_2S$, των οποίων ο σχηματισμός ακολουθεί το σχήμα που φαίνεται παρακάτω :



Χαρακτηριστικά πρέπει να αναφερθεί ότι η μορφή $\gamma-C_2S$ είναι εκείνη που δεν παρουσιάζει υδραυλικές ιδιότητες και γι'αυτό αποφεύγεται η δημιουργία της (Γ.Παρισάκης 1981). Ένας λόγος αποφυγής της δημιουργίας της είναι το ότι κατά τη μετατροπή του $\beta-C_2S$ προς $\gamma-C_2S$ λόγω μη ταχείας πήξεως το κλίνκερ αποσαθρώνεται, γι'αυτό είναι σημαντικό να σταθεροποιηθεί το C_2S στη β μορφή είτε με φυσική είτε με χημική διεργασία.

Το C_3S είναι ορθοπυριτικό με διακριτά τετράεδρα SiO_4^{4-} και ιόντα O^{2-} .

Τρεις τρικλινείς (T), δύο μονοκλινείς (M) και μία ρομβόεδρική (R), είναι οι μορφές του C_3S που μπορεί να υπάρξουν. Είναι σταθερό μεταξύ 1250^0 και 1800^0 και τήκεται στους 2150^0 , ενώ απαντάται σε 6 μορφές όπως δείχνει το παρακάτω σχήμα (G.C.Bye 1983):



Όσο για το C_3A υπάρχει μόνο σε μια μορφή, τήκεται στους $1542^{\circ}C$ και ανήκει στο κυβικό σύστημα.

Η φάση του φερρίτη (C_4AF), δεν έχει καθορισμένη χημική σύσταση, αλλά εμφανίζεται σε μια σειρά στερεών διαλυμάτων της ενώσεως C_2F και ενός υποθετικού C_2A .

Πέρα από τα τέσσερα κύρια συστατικά που απαρτίζουν το κλίνκερ, υπάρχουν και μερικές μικρές σε ποσότητα, πλην όμως διακριτές, φάσεις όπως η μαγνησία η οποία μπορεί να παραμένει σε στερεό διάλυμα, ή σε κρυσταλλική μορφή, (συνήθως 1,5%), ως περίκλαστο.

Τα αλκάλια συνδέονται εκλεκτικά με το θείο για το σχηματισμό θεικών αλάτων, ενώ αν υπάρχει περίσσεια θεικών που δεν μπορεί να δεσμευθεί με τα αλκάλια, τότε μπορεί και να σχηματιστεί ανυδρίτης.

2.4. ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ

Στη Χημεία τσιμέντου ενυδάτωση καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο με πρόσληψη νερού οι διάφορες ενώσεις που συνιστούν το τσιμέντο μετατρέπονται σε άλλες κρυσταλλικές ή μη και οι οποίες έχουν συνδετικές και συγκολλητικές ιδιότητες (F.M. Lea, 1970).

Κατά την ενυδάτωση και σκλήρυνση του τσιμεντοπολτού λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις οι οποίες είναι αντιδράσεις διάλυσης και κρυστάλλωσης και αντιδράσεις βασιζόμενες στις ιδιότητες των επιφανειών. Το αναγκαίο για την ενυδάτωση νερό δεσμεύεται χημικά. Η ποσότητα του νερού (w), εκφραζόμενη ως λόγος νερού προς τσιμέντο (c) είναι $w/c < 0.5$. Εκτός του νερού αυτού, έχουμε και δέσμευση μιας ποσότητας ($w/c \sim 0.1$), στην επιφάνεια των δημιουργούμενων ένυδρων φάσεων, ενώ μια άλλη ποσότητα βρίσκεται στους τριχοειδείς πόρους που δημιουργούνται στη μάζα του μίγματος.

Ιστορικά δυο μηχανισμοί ενυδάτωσης έχουν δώσει τη βάση για την ανάπτυξη και εξέλιξη της έρευνας πάνω στη χημεία τσιμέντου (G.C. Bye

1983). Ο πρώτος προτάθηκε το 1882 από το Le Chatellier ο οποίος θεώρησε ότι ο μηχανισμός ενυδάτωσης πραγματοποιείται σε δύο στάδια, στο πρώτο έχουμε τη διάλυση των άνυδρων φάσεων στο διάλυμα και στο δεύτερο γίνεται η ενυδάτωση αυτών. Εν συνεχεία πραγματοποιείται κρυσταλλοποίηση των ενυδατωμένων φάσεων, έχοντας μικρότερη διαλυτότητα από τα αντιδρώντα σώματα, μέσα στο διάλυμα.

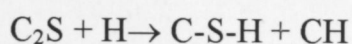
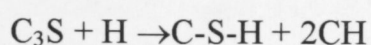
Η δεύτερη θεωρία έρχεται λίγο αργότερα το 1893 από τον Michaelis, ο οποίος προτείνει ότι η ενυδάτωση γίνεται τοποχημικά. Συγκεκριμένα όταν οι πλούσιες σε άσβεστο ασβεστοπυριτικές ενώσεις έλθουν σε επαφή με το νερό, απελευθερώνονται ιόντα Ca^{++} και παραμένει ο σκελετός της ασβεστοπυριτικής ενώσεως, πτωχός πλέον σε Ca. Ο σκελετός αυτός διογκώνεται κάτω από την επίδραση του σχηματισθέντος $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και σχηματίζει πήγμα (gel). Η πιο ικανοποιητική εξήγηση του μηχανισμού ενυδάτωσης των συστατικών του τσιμέντου απαιτεί το συνδυασμό των δυο προαναφερθέντων θεωριών.

Οι σύγχρονες απόψεις για το μηχανισμό ενυδάτωσης προέκυψαν κατά τη δεκαετία του '60 έπειτα από εφαρμογή μεθόδων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) και με μικροσκόπιο υψηλής τάσης (HVEM) (G.C.Bye 1983).

Οι τέσσερις κύριες φάσεις του κλίνκερ αντιδρούν με το νερό με διαφορετικό τρόπο και ανεξάρτητα η μια από την άλλη (Κ.Γαλανοπούλου, 1996).

Ενυδάτωση ασβεστοπυριτικών φάσεων.

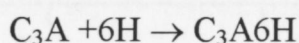
Οι φάσεις του αλίτη (C_3S) και βελίτη (C_2S) δρουν κατά την ενυδάτωση με παρόμοιο τρόπο, οδηγώντας στην απελευθέρωση υδρασβέστου ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) και στο σχηματισμό υδρασβεστοπυριτικών ενώσεων με τη μορφή gel. Οι αντιδράσεις δίδονται παρακάτω



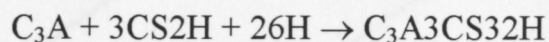
Η αντίδραση του C_3S είναι ταχύτερη από αυτή του C_2S , ενώ οι δημιουργούμενες υδροασβεστοπυριτικές ενώσεις διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το σχήμα και τη σύνθεση, ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους. Τα προϊόντα αυτά αποτελούν το κύριο φορέα των αντοχών στο τσιμέντο.

Ενυδάτωση αργιλοπυριτικών φάσεων.

Η αργλική φάση, απουσία γύψου στο τσιμέντο, αντιδρά πολύ γρήγορα με βάση την αντίδραση



Αντίθετα, παρουσία γύψου, αντιδρά γρήγορα με βάση την αντίδραση



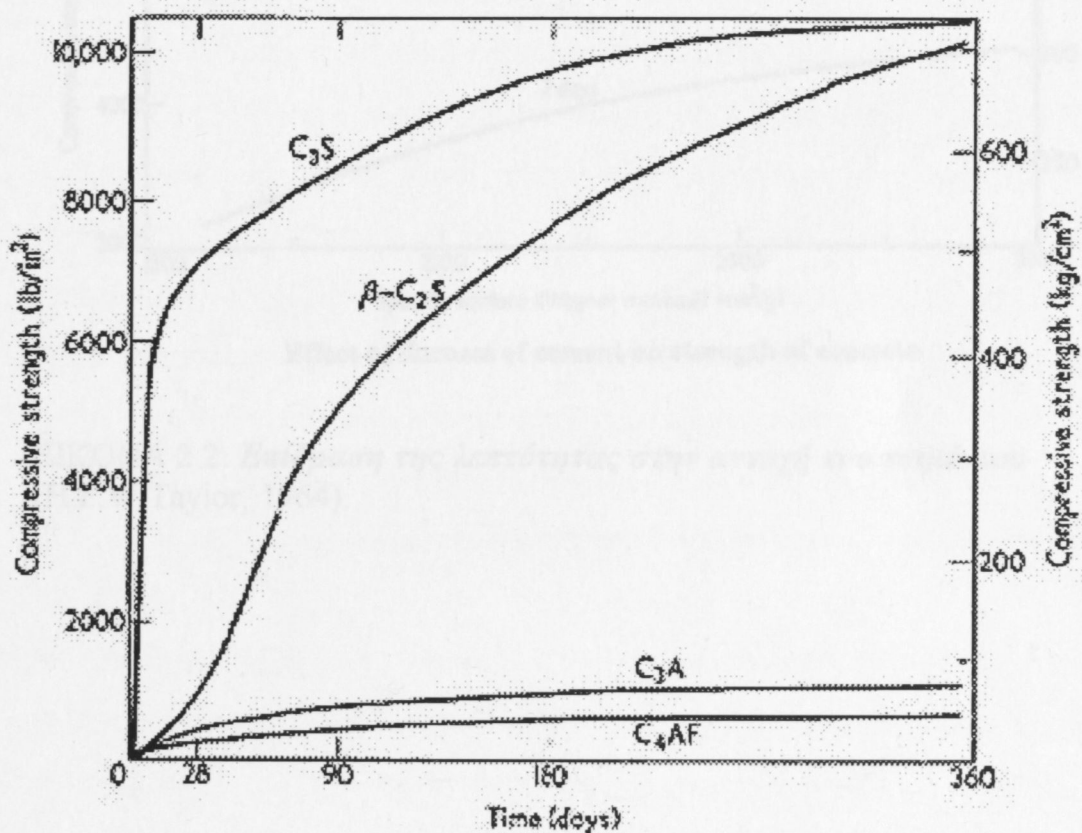
Η ποσότητα της γύψου πρέπει να είναι τόση ώστε να καταναλωθεί πλήρως σε 24 ώρες, γιατί υπόλοιπα θεικού ασβεστίου μπορούν να προκαλέσουν διόγκωση και καταστροφή του σκληρυμένου μπετόν.

Ενυδάτωση φερριτικής φάσης.

Ενυδατώνεται με τρόπο ανάλογο με τις αργιλοπυριτικές, οδηγώντας σε φάσεις που μπορούν να θεωρηθούν ότι προέρχονται από τα ένυδρα αργλικά προϊόντα με αντικατάσταση ατόμων Al από άτομα Fe.

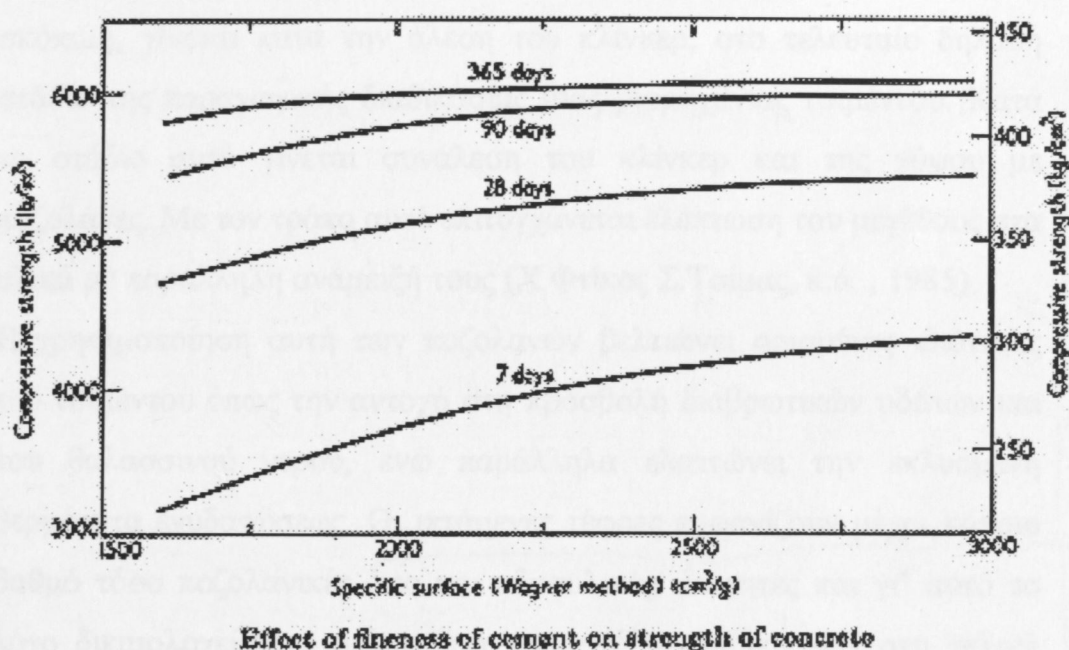
2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΤΟΥ ΚΛΙΝΚΕΡ ΣΤΗΝ ΑΝΤΟΧΗ ΤΟΥ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

Η ανάπτυξη αντοχών και η τελική αντοχή σε θλίψη του τσιμέντου, είναι συνάρτηση των επιμέρους αναπτυσσόμενων αντοχών από τα ορυκτά του κλίνκερ. Στην εικόνα 2.1 (Bogue R.H. and Lerch W. 1934), φαίνεται η εξέλιξη των αντοχών σε πάστες οι οποίες φτιάχτηκαν αποκλειστικά από καθαρά ορυκτά του κλίνκερ (κάθε πάστα περιέχει μία και μόνο φάση του κλίνκερ). Μπορούμε να υποθέσουμε ότι κάθε φάση του κλίνκερ συνεισφέρει άμεσα ή έμμεσα στην εξέλιξη των αντοχών του τσιμέντου Portland και το τελικό αποτέλεσμα είναι η αντοχή του τσιμέντου (I.Older, 1991).



ΕΙΚΟΝΑ 2.1: Αντοχή σε θλίψη παστών από καθαρές φάσεις C_3S , $\beta-C_2S$, C_3A και C_4AF (Bogue R.H. and Lerch W. 1934)

Η αντοχή στις νεαρές ηλικίες οφείλεται κυρίως στο C_3S , καθώς όμως η ενυδάτωση εξελίσσεται η συνεισφορά του $\beta-C_2S$ είναι σημαντική. Έτσι μπορούμε να αυξήσουμε την αντοχή του τσιμέντου στις νεαρές ηλικίες είτε αυξάνοντας το ποσοστό του C_3S είτε όπως μπορούμε να δούμε στην εικόνα 2.2 αυξάνοντας τη λεπτότητα (H.F.W.Taylor, 1964).



ΕΙΚΟΝΑ 2.2: Επίδραση της λεπτότητας στην αντοχή του τσιμέντου (H.F.W.Taylor, 1964).

3. ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ PORTLAND

3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η χρήση των ποζολανών στα οικοδομικά έργα, όπως αναφέραμε, είναι παλαιότατη. Η προσθήκη των ποζολανών όταν αυτή κριθεί σκόπιμη, γίνεται κατά την άλεση του κλίνκερ, στο τελευταίο δηλαδή στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας μιας βιομηχανίας τσιμέντου. Κατά το στάδιο αυτό γίνεται συνάλεση του κλίνκερ και της γύψου με ποζολάνες. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ελάττωση του μεγέθους στα υλικά με παράλληλη ανάμειξή τους (Χ.Φτίκος Σ.Τσίμας, κ.ά. , 1985).

Η χρησιμοποίηση αυτή των ποζολανών βελτιώνει ορισμένες ιδιότητες του τσιμέντου όπως την αντοχή στη προσβολή διαβρωτικών υδάτων και του θαλασσινού νερού, ενώ παράλληλα ελαττώνει την εκλυόμενη θερμότητα ενυδατώσεως. Οι ιπτάμενες τέφρες εμφανίζουν μέχρι κάποιο βαθμό τόσο ποζολανικές όσο και υδραυλικές ιδιότητες και γι' αυτό το λόγο δικαιολογείται η μέχρις ένα ποσοστό προσθήκη των στη τελική φάση αλέσεως για τη δημιουργία τσιμέντων με ποζολάνη.

Η ύπαρξη σήμερα μεγάλων ποσοτήτων ιπτάμενων τεφρών, διανοίγει δυνατότητες υποκατάστασης σοβαρών ποσοτήτων ενεργειοβόρου τσιμέντου.

Η εισαγωγή ιπτάμενης τέφρας κατά τη παρασκευή σκυροδέματος, ανεξάρτητα ή και παράλληλα προς την εισαγωγή της κατά τη παρασκευή του τσιμέντου, μεταβάλλει τις ιδιότητες του σκυροδέματος, τις συνθήκες εργασίας και το κόστος. Οι μεταβολές αυτές αποτελούν πλεονεκτήματα ή μειονεκτήματα για τη τέφρα, σε συνάρτηση προς τα χαρακτηριστικά της τέφρας, τα χαρακτηριστικά των αδρανών του σκυροδέματος, τη χρήση για την οποία προορίζεται και τις συνθήκες εκθέσεως του δομικού στοιχείου που κατασκευάζεται με το σκυρόδεμα (Χ.Φτίκος, Σ.Τσίμας κ.α., 1985).

3.2. ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΓΙΑ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΣΤΟ ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

Τα πρότυπα διαφόρων χωρών θέτουν τα όρια, που φαίνονται παρακάτω, για τα κύρια χημικά χαρακτηριστικά των Ι.Τ. όσον αφορά τη χρήση τους στο σκυρόδεμα (P.Andrieux, S.H.Colombel 1976):

- Απώλεια πύρωσης : 5-12%, από το οποίο η απώλεια που οφείλεται στο άκαυστο υλικό δεν πρέπει να υπερβαίνει το 6%.
- Περιεκτικότητα σε θειικά: μεταξύ 2,5-5% ως SO_3 . Τιμές μεγαλύτερες μπορεί να προκαλέσουν αστάθεια όγκου στο σκυρόδεμα.
- $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 < 50\%$
- Το MgO μπορεί να φθάσει ως 5%.
- Η περιεκτικότητα σε αλκάλια (K_2O , Na_2O) δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1,5% για σκυροδέματα των οποίων τα αδρανή αντιδρούν με το τσιμέντο (alkali aggregate reaction).
- Η υγρασία πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 1-3%, αφού μεγαλύτερη περιεκτικότητα προκαλεί απώλεια της δραστηκότητας.

Στους πίνακες 3.1 και 3.2 παρουσιάζονται οι χημικές και οι φυσικές απαιτήσεις για τη χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα και όπως μπορούμε να δούμε οι απαιτήσεις αυτές δεν είναι οι ίδιες για όλες τις χώρες.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1: Πρότυπες προδιαγραφές για χρήση της Ι.Τ. στο σκυρόδεμα (χημικές απαιτήσεις) (Χ. Φτικός, Σ. Τσίμας κ.α., 1985)

Χημικές απαιτήσεις	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	ΙΑΠΩΝΙΑ	ΒΡΕΤΑΝΙΑ	Η.Π.Α. (ASTM C-618/84)	
				Class F	Class C
SiO ₂ (min. %)		45			
SiO ₂ +Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (min. %)				70,0	50,0
MgO (max. %)			4,0		
SO ₃ (max. %)	2,5 ^α		2,5 ^α	5,0	5,0
Αλκάλια (max. %)				1,5 ^γ	1,5
Απώλεια πύρωσης (Max. %)	8,0	5,0	7,0 ^β	6,0 ^δ	6,0
Υγρασία (max. %)	1,5	1,0	0,5	3,0	3,0

(α). Όταν ο λόγος του τσιμέντου προς τέφρα είναι μικρότερος από 1,0 (κατά βάρος) η περιεκτικότητα σε SO₃ της τέφρας δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1,5%

(β). Εκτός αν αλλιώς συμφωνηθεί μεταξύ πωλητού και αγοραστήου

(γ). Εφαρμόσιμο (προαιρετικά) μόνον όταν απαιτείται για χρήση στο σκυρόδεμα που περιέχει αδρανή δραστικά με αλκάλια και με τσιμέντο που έχει περιορισμούς σε περιεκτικότητα αλκαλίων

(δ). Επιτρέπεται η χρήση class f με απώλεια πυρώσεως ως 12,0 αν υπάρχουν αποδεκτά εργαστηριακά δεδομένα ή συμπεριφορά.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2: Πρότυπες προδιαγραφές για χρήση Ι.Τ. στο σκυρόδεμα (φυσικές απαιτήσεις) , (Χ.Φτικός, Σ.Τσίμας κ.α., 1985)

Φυσικές απαιτήσεις (δοκιμές)	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	ΙΑΠΩΝΙΑ	ΒΡΕΤΑΝΙΑ	Η.Π.Α. ASTM C-618/84	
				Class F	Class C
Λεπτότης:					
Ποσοστό συγκρατούμενο στο κόσκινο					
200 μm , max. %					
150 μm , max. %	10				
87 μm , max. %					
45 μm , max. %	50		12,5	34	34
Ειδική επιφάνεια (m ² /kg)		270		255	
Θλιπτική αντοχή κονιάματος					
Ποσοστό % επί του μάρτυρα (ελαχ.)					
7 ημέρες			100	100	
28 ημέρες		63	100	100	
91 ημέρες		80	70		
Διόγκωση max. % (αυτόκλειστο)				0,8	0,8

3.3. ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η ποζολανική δραστικότητα είναι το φαινόμενο που προσδιορίζει τις νεοσχηματιζόμενες φάσεις, στις οποίες και οφείλονται οι μηχανικές αντοχές μετά τη σκλήρυνση. Αυτή η δραστικότητα συνίσταται στην αλκαλική επίδραση της υδρασβέστου (Ca(OH)_2), στους κόκκους της ποζολάνης (Χ.Φτίκος, Σ.Τσίμας κ.ά. 1985). Το αποτέλεσμα αυτής της δραστικότητας είναι η παραγωγή φάσεων όμοιων με του τσιμέντου Portland, αδιάλυτων στο νερό (R.C.Joshi, R.P.Lohtia, 1992).

Το φαινόμενο αυτό πλεονεκτεί από πρακτική άποψη, δεδομένου ότι οι ποζολάνες ή οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν αλούμινα και πυριτία ενεργή, που είναι τα τυπικά χαρακτηριστικά της άμορφου δομής και ιδιαίτερα των όξινων υάλων. Αυτό εξηγεί και το λόγο που τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται σαν δραστικές προσθήκες στο τσιμέντο (Χ.Φτίκος, Σ.Τσίμας κ.ά. 1985).

Το επίπεδο της ποζολανικής δραστικότητας, στις ιπτάμενες τέφρες, αποτελεί και το βασικό κριτήριο για τη καταλληλότητά τους ως πρόσθετα για τη παραγωγή ποζολανικού τσιμέντου Portland (fly ash Portland cement) και προσδιορίζεται από την αντιδραστικότητα της άσβεστου και από δοκιμές αντοχής σε θλίψη (Indian standards institution, 1968).

Η κύρια αντίδραση στα ποζολανικά υλικά είναι αυτή της αλληλεπίδρασης ιόντων OH^- με το σκελετό του SiO_2 ή του $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα ιόντα του OH^- προσαρτώνται στα άτομα Si σπάζοντας τους δεσμούς μεταξύ αυτών και των ατόμων οξυγόνου. Αφού αυτό πραγματοποιηθεί αρκετές φορές, το Si αποσπάται από το σκελετό και είτε παραμένει in situ είτε περνά στο διάλυμα (H.F.W. Taylor, 1964).

Ο μηχανισμός δράσης των ποζολανικών υλικών (στα οποία συμπεριλαμβάνονται και οι ιπτάμενες τέφρες), κατά την ενυδάτωση τσιμέντων με αυτά, είναι περίπλοκο φαινόμενο αν ληφθεί υπ'όψη η πληθώρα των συστατικών που λαμβάνουν μέρος στην ενυδάτωση.

Το φαινόμενο γίνεται πολυπλοκότερο καθώς οι ενώσεις που προκύπτουν ομοιάζουν με εκείνες του τσιμέντου Portland. Παρά ταύτα έχουν γίνει προσπάθειες να αποδώσουν μηχανισμούς ανάλογους με τη κρυσταλλογραφική σύσταση των υλικών (Χ.Φτίκος, Σ.Τσίμας κ.α.1985). Οι κυριότεροι μηχανισμοί είναι αυτοί που αναφέρονται στη συνέχεια:

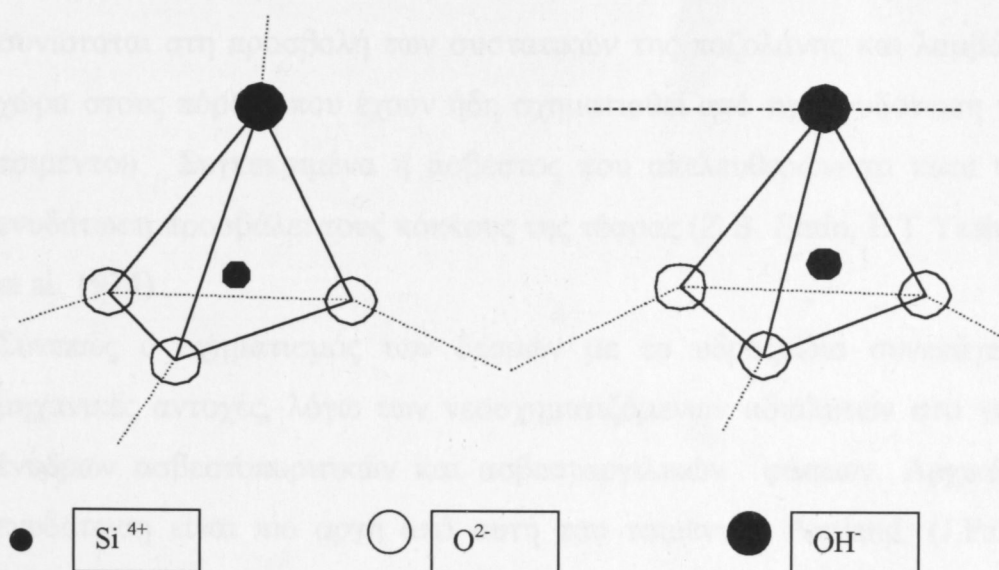
- Σε δομή ζεολιθικού τύπου:

Η ύπαρξη δομής με ανοιχτούς πόρους επιτρέπει στα αντιδρώντα συστατικά να διεισδύουν, να προσβάλλουν τη κρυσταλλική δομή, να την αποικοδομήσουν και να ελευθερώσουν πυριτία αλουμίνα και αλκάλια, εκ των οποίων τα δυο πρώτα συνδέονται με την άσβεστο.

Με δομές αυτού του τύπου, η προσβολή αρχίζει από την εξωτερική επιφάνεια όπου οι δεσμοί είναι λιγότερο σταθεροί και εν συνεχεία προς το εσωτερικό του κόκκου, οδηγώντας έτσι το κόκκο σε ζελατινοποίηση και διόγκωση.

- Σε δομή Αστρίων

Μέσα στη δομή του αστρίου μια μονάδα SiO_2 μπορεί να αναπαρασταθεί όπως στην εικόνα 3.1:



ΕΙΚΟΝΑ 3.1: Μονάδα SiO_2 μέσα στη δομή του αστρίου (Χ.Φτίκος Σ.Τσίμας κ.α.1985).

Όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1, το ανιόν O^{2-} συνδέεται με τα κεντρικά άτομα Si^{4+} , όπως επίσης και με τα άλλα που δεν είναι στην εικόνα αλλά κείνται πάνω από την εστιγμένη γραμμή. Αντίθετα η κατάσταση είναι εντελώς διαφορετική στην εξωτερική επιφάνεια, η επαφή με το υδατικό διάλυμα επιτρέπει στα άλλα ανιόντα O^{2-} να μετατραπούν προοδευτικά σε OH^- . Οι δεσμοί στο τετράεδρο γίνονται όλο και λιγότερο σταθεροί και σε μια δεδομένη στιγμή σπάνε, φεύγουν από τη σχετική τους θέση και περνάνε στο διάλυμα κυρίως ως σύμπλοκα $HSiO_4^{2-}$. Εάν το διάλυμα περιέχει ιόντα ασβεστίου σχηματίζονται αδιάλυτες ένυδρες ασβεστοπυριτικές ενώσεις.

Είναι πολύ πιθανόν με τέτοιου είδους δομές η επιφανειακή προσβολή από το κεκορεσμένο διάλυμα ασβέστου να λαμβάνει χώρα με ένα μεθοδικό τρόπο από επίπεδο σε επίπεδο.

Η προσβολή από το διάλυμα της ασβέστου διευκολύνεται με τη κατάτμηση των κόκκων του στερεού (R.Ducieux, A.Jarrige, 1962).

Σε μικρές ηλικίες (3-28 ημέρες) παίζει σημαντικό ρόλο στη κινητική της αντίδρασης η ειδική επιφάνεια, ενώ σε μεγάλες ηλικίες προέχει η χημική σύσταση. Η δράση των ποζολανικών υλικών με το τσιμέντο Portland, γίνεται αφού αρχίσει η ενυδάτωση των συστατικών του τσιμέντου, οπότε θα έχει απελευθερωθεί ικανή ποσότητα υδρασβέστου. Η δράση αυτή συνίσταται στη προσβολή των συστατικών της ποζολάνης και λαμβάνει χώρα στους πόρους που έχουν ήδη σχηματισθεί από την ενυδάτωση του τσιμέντου. Συγκεκριμένα η άσβεστος που απελευθερώνεται κατά την ενυδάτωση προσβάλλει τους κόκκους της τέφρας (Z.B. Entin, E.T Yashina et al. 1974).

Συνεπώς ο σχηματισμός των δεσμών με το υδροξείδιο συνεπάγεται μηχανικές αντοχές, λόγω των νεοσχηματιζόμενων αδιάλυτων στο νερό ένυδρων ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργιλικών φάσεων. Αρχικά η ενυδάτωση είναι πιο αργή από αυτή του τσιμέντου Portland, (J.Pako, R.Kovacs 1974) και κατόπιν γίνεται ταχύτερη, έτσι ώστε στο τέλος η φύση των προϊόντων ενυδάτωσης να είναι εντελώς ίδια με του τσιμέντου Portland, ακόμη και αν οι αμοιβαίες αναλογίες μεταξύ των

νεοσχηματιζόμενων φάσεων που προκύπτουν είναι διαφορετικές (R.Kovacs, 1976). Χωρίς όμως να ξεχνάμε ότι κάθε ποζολανικό υλικό έχει ιδιαίτερα χαρακτηριστικά, θα πρέπει να μελετάται ιδιαίτέρως.

3.4. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗ ΠΟΖΟΛΑΝΙΚΗ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑ

Η δραστηριότητα των τεφρών επηρεάζεται από την ορυκτολογική σύσταση, τη θερμοκρασία καύσεως, τη λεπτότητα αλέσεως και τη περιεκτικότητα σε άκαυστο άνθρακα.

Η λεπτότητα αλέσεως και ο περιεχόμενος άνθρακας, επηρεάζουν την απαιτούμενη ποσότητα νερού ανά μονάδα όγκου κατά την ανάμιξη των υλικών ώστε να διατηρείται η απαιτούμενη εργασιμότητα.

Ο ρυθμός ανάπτυξης των μηχανικών αντοχών αυξάνει με τη λεπτότητα αλέσεως και τη μείωση του ποσοστού του άνθρακα (S.S. Rehsi, 1981).

Οι κόκκοι της τέφρας καλυπτόμενοι από ένα υαλώδη υμένα ελάχιστα επηρεάζονται από το νερό. Αυτό όμως αυξάνει την ποζολανική δραστηριότητα. Σπάζοντας αυτός ο υμένας με τη λειοτρίβηση, επιταχύνεται η αντίδραση με το νερό (H. Lafuma, 1958).

Η θερμοκρασία έχει θετική επίδραση στη δραστηριότητα της τέφρας, όπως επίσης και οι επιταχυντές πήξεως και το ελαφρά οξυνισμένο ή αλκαλικό νερό (W. Goca, 1959), καθώς και η προσθήκη ορισμένων ιχνοστοιχείων (K.M. Alexander, 1955).

3.5. ΕΝΥΔΑΤΩΣΗ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Στη διεθνή βιβλιογραφία, υπάρχει μεγάλος αριθμός από μελέτες σχετικά με την ενυδάτωση της ιπτάμενης τέφρας, όμως δεν πρέπει να ξεχνάμε το γεγονός ότι οι εν λόγω τέφρες είναι ως επί το πλείστον πυριτικές προερχόμενες από καύση λιθάνθρακα. Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας είναι μία τέφρα με υψηλά ποσοστά σε CaO και για το λόγο αυτό, τα διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια, αφορούν ιπτάμενες τέφρες της τάξης C, σύμφωνα με τη κατάταξη κατά ASTM, αφού αυτές είναι και οι μόνες που ομοιάζουν με την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, από εκείνες που παρουσιάζονται διεθνώς.

Η ιπτάμενη τέφρα τάξης C, λόγω της αυξημένης παρουσίας CaO είναι υλικό που ομοιάζει με το τσιμέντο.

Οι Marsh και Day (B.K.Marsh, R.L.Day 1988), μελέτησαν τη συμπεριφορά κατά την ενυδάτωση I.T. με 23,9% CaO και έδειξαν ότι μέχρι τις 14 ημέρες δεν υπήρξε σημαντική μείωση Ca(OH)_2 ενώ σε μεγαλύτερες ηλικίες άρχιζε να μειώνεται. Σε αυτού του είδους τις τέφρες είδαν ότι το χημικά δεσμευμένο νερό είναι πολύ περισσότερο από το αντίστοιχο στις τέφρες χαμηλού CaO . Τελικά συμπεραίνουν ότι υπάρχει μια απευθείας αντίδραση μεταξύ νερού και τέφρας, η οποία δεν απαιτεί την μείωση Ca(OH)_2 .

Η Ι.Παπαγιάννη (J.Papayianni, 1987), η οποία μελέτησε τέφρες με ποσοστά CaO 40%, βρήκε ότι τα προϊόντα ενυδάτωσης σε αυτές τις τέφρες είναι ετρινγκίτης, C_2ASH_8 και C_2AH_8 . Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι η λειοτρίβιση της I.T. αφαιρεί την υαλώδη της επικάλυψη και αυτό αυξάνει την αντίδραση ενυδάτωσης.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των ενώσεων της I.T. Πτολεμαΐδας είναι κρυσταλλικό ενώ η υαλώδης φάση αποτελεί το 30% αυτής. Η ενυδάτωση στις πάστες I.T. αφορά την αντίδραση ανάμεσα στο νερό και τις κρυσταλλικές φάσεις, ιδιαίτερα της ελεύθερης CaO . Η αντίδραση αυτή οδηγεί στο σχηματισμό διάφορων ένυδρων προϊόντων και την

απελευθέρωση Ca(OH)_2 . Έτσι οι πλούσιες σε ασβέστιο ασβεστοπυριτικές ενώσεις της Ι.Τ.Π., όταν έρθουν σε επαφή με το νερό ελευθερώνουν ιόντα Ca^{2+} και παραμένει ο σκελετός της ασβεστοπυριτικής ένωσης, πτωχός σε Ca. Ο σκελετός αυτός διογκώνεται κάτω από την επίδραση του νεοσχηματιζόμενου Ca(OH)_2 και σχηματίζει πήγμα (gel) (Γ.Παρισάκης).

Η ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών ενώσεων, εξάλλου, αυξάνεται με την ύψωση της θερμοκρασίας και ελαττώνεται από τη προσθήκη νερού (M. Massazza, 1980), ενώ η ελεύθερα ασβεστος, η περιεχόμενη στην Ι.Τ., δρα σαν αλκαλικός ενεργοποιητής στην ενυδάτωση και προξενεί διαστολή μετά τη σκλήρυνση των παστών.

Η δραστηριότητα των συστατικών της Ι.Τ. επιφέρει τη διαλυτοποίηση του Al_2O_3 και SiO_2 , τη μεταφορά τους ως φορτισμένα σύμπλοκα στο διάλυμα και τελικά την επίδραση των περιεχόμενων ιόντων ασβεστίου προς το σχηματισμό ένδρων ασβεστοπυριτικών και ασβεσταργλικών ενώσεων. Το σχηματιζόμενο κατά την αντίδραση gel συμβολίζεται με το CSH(I) όταν αποτελείται από πτωχής κρυσταλλικότητας φυλλίδια με δομή όμοια με του τομπερμορίτη, ενώ με CSH(II) συμβολίζεται όταν έχει ινώδη δομή (H.F.W.Taylor, 1964).

Η ενυδάτωση των αργλικών φάσεων της Ι.Τ., γίνεται πάνω στην επιφάνεια των φάσεων, ενώ ιόντα από τις φάσεις πηγαίνουν στο διάλυμα το οποίο περιέχει κυρίως ασβέστιο και αλκάλια.

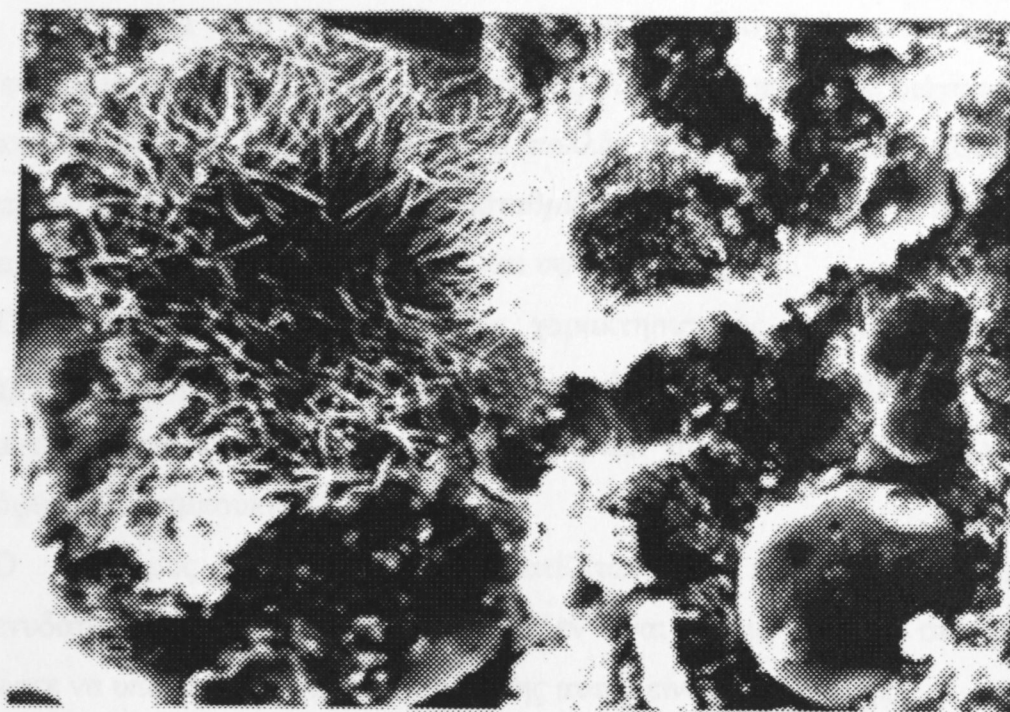
Για να σχηματισθούν ασβεστοαργλιοθεικά άλατα θα πρέπει να υπάρχουν θεικά μέσα στις τέφρες. Το μονοθεικό άλας θα σχηματισθεί μόνο αφού καταναλωθεί όλο το θεικό ασβέστιο κατά τη διάρκεια σχηματισμού του ετρινγκίτη και θα σχηματισθεί σε βάρος του τελευταίου. Ο ετρινγκίτης εμφανίζεται στις μικρές ηλικίες, ενώ κατόπιν εξαφανίζεται λόγω του προαναφερθέντος μονοθεικού άλατος το οποίο επίσης θα διαλυθεί στη φάση C_4AH_{19} (Ζ. Τσιμπούκη 1997). Η κρυσταλλικότητα του ετρινγκίτη επιταχύνεται πάνω από τους 40°C . Η πίεση που δημιουργούν οι βελόνες του ετρινγκίτη προσδίδει αντοχές στις πρώτες μέρες σκλήρυνσης (M. Massazza, 1980). Εν τούτοις ο

ετρινγκίτης αποτελεί θέμα συνεχούς έρευνας μιας και είναι το άλας στο οποίο καταλογίζονται οι ευθύνες για τα φαινόμενα διογκώσεων και φθορών του σκυροδέματος.

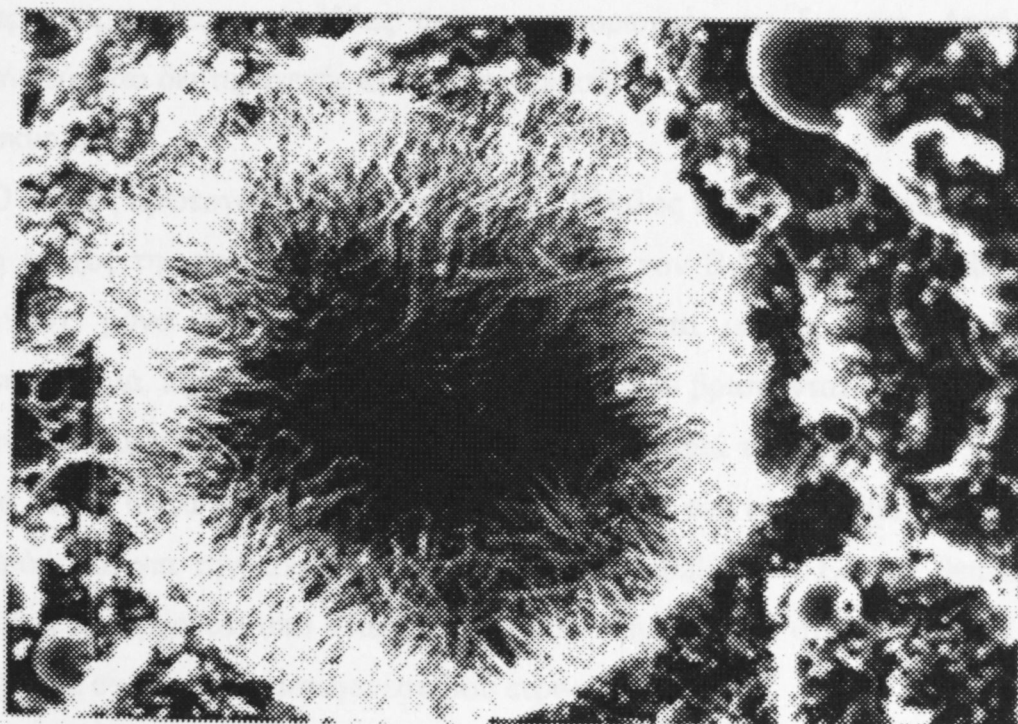
Οι Takemoto και Uchikawa (K.Takemoto, H.Uchikawa, 1980), πρότειναν το παρακάτω μοντέλο για το μηχανισμό ενυδάτωσης της ιπτάμενης τέφρας όταν αυτή συνυπάρχει με το τσιμέντο Portland: Τα ιόντα Ca^{2+} που διαλύονται από το C_3S , αιχμαλωτίζονται από τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας των οποίων η επιφάνεια είναι αρνητικώς φορτισμένη. Η υαλώδης επιφάνεια των σωματιδίων Ι.Τ. 'βομβαρδίζεται' από H_3O^+ με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ιόντων αλκαλίων, αφήνοντας ένα πλούσιο σε Si/Al άμορφο στρώμα. Αυτή η απελευθέρωση των αλκαλίων αυξάνει το pH του διαλύματος και ευνοεί τη διαλυτοποίηση της υαλώδους φάσεως. Τα SiO_4^{4-} και AlO_2^- στο άμορφο στρώμα σε συνδυασμό με τα ως τώρα προϊόντα συνεισφέρουν στη πύκνωση του στρώματος που περιβάλλει τα σωματίδια της Ι.Τ. Το στρώμα αυτό είναι αδιαπέραστο στα μεγάλου μεγέθους μόρια όπως SiO_4^{4-} , AlO_2^- αλλά διαπερατό στα μόρια του νερού. Η διαφορά συγκεντρώσεων μεταξύ ιόντων όπως αλκάλια, SiO_4^{4-} και AlO_2^- δημιουργεί την οσμωτική πίεση που είναι αναγκαία για να τραβήξει τα μόρια του νερού στο άμορφο στρώμα. Αυτό το φαινόμενο τελικά προκαλεί διόγκωση και καταστροφή του στρώματος, το οποίο διευκολύνει την έλευση των ιόντων Ca^{2+} προς το εσωτερικό για να φτιαχθεί μια συνεχής δομή.

Ένα ενυδατωμένο δείγμα από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην εκπόνηση αυτής της εργασίας, σε ηλικία ενυδάτωσης 56 ημερών, φαίνεται στην εικόνα 3.2 που ακολουθεί. Η φωτογραφίες αυτές πάρθηκαν από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του Ελληνικού Κέντρου Ερευνών Τσιμέντου (Ε.Κ.Ε.Τ.).

ΠΟΛΤΟΣ 56 ΗΜΕΡΩΝ



ΜΕΓΕΝΘΥΝΣΗ X 540



ΜΕΓΕΝΘΥΝΣΗ X 400

ΕΙΚΟΝΑ 3.2: *Ενυδατωμένη ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας (πολτός 56 ημερών S.E.M., ΕΚΕΤ)*

3.6. ΜΟΡΦΕΣ ΕΤΡΙΝΓΚΙΤΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΟΓΚΟΥ

Το θέμα της δράσης του ετρινγκίτη αποτελεί αντικείμενο εκτεταμένης έρευνας, αφού είναι γεγονός ότι άλλοτε προκαλεί διόγκωση και άλλοτε όχι. Έχουν διατυπωθεί πολλές απόψεις στο γιατί άλλοτε προκαλεί διόγκωση, άλλοτε αντισταθμίζει τη συρρίκνωση και άλλοτε αποτελεί τη βάση για ταχεία πήξη και υψηλές αντοχές.

Ο ετρινγκίτης παίρνει διάφορους χαρακτηρισμούς ανάλογα με τη χρονική στιγμή που σχηματίζεται και ανάλογα με τη προέλευση των αντιδρώντων, έτσι έχουμε τον πρωτογενή και δευτερογενή, πρώιμο και όψιμο (Ζ.Τσιμπούκη, 1997).

Ο πρώιμος ετρινγκίτης, σχηματίζεται στο πρώτο στάδιο της ενυδάτωσης, κατά το οποίο η πάστα δεν είναι ακόμα αρκετά σκληρή ώστε να υποστεί ρωγμές. Ο ετρινγκίτης αυτός είναι πρωτογενής.

Εάν το σκυρόδεμα υποστεί διαβροχή, μέρος του πρώιμου πρωτογενούς ετρινγκίτη διαλύεται και αν ακολουθήσει ξήρανση, καταβυθίζεται σε προϋπάρχουσες, από άλλες αιτίες, μικρορωγμές και διάκενα. Αυτός ονομάζεται δευτερογενής και η καταβύθισή του δε προκαλεί βλάβες στο σκυρόδεμα.

Ο όψιμος πρωτογενής είναι γνωστός ως βάκιλος του τσιμέντου και είναι ο ένοχος της προσβολής από θειικά. Κατά τον B.Mather (B. Mather, 1996), μόνο ο όψιμος πρωτογενής συνδέεται με τις φθορές στο σκυρόδεμα. Σχηματίζεται, όταν θειικά ιόντα που βρίσκονται εν διαλύσει αντιδράσουν τοποχημικά με αργίλικές φάσεις, μετά τη σκλήρυνση. Εάν τα θειικά ιόντα προέρχονται από το περιβάλλον του σκυροδέματος τότε πρόκειται για την προσβολή από δυσμενές περιβάλλον. Εάν τα θειικά ιόντα προέρχονται από θειική ένωση που υπήρχε μέσα στο σκυρόδεμα, έχουμε σχηματισμό μεταγενέστερου ετρινγκίτη.

Σύμφωνα με τον Ost (B.W.Ost,1997), αν σε χώρο που καταλαμβάνεται από οξείδιο του αλουμινίου, διατεθούν άσβεστος, θειικά και νερό προερχόμενα έξω από τον αρχικό χώρο, μπορεί να συμβεί εντυπωσιακή διόγκωση. Η διόγκωση συμβαίνει όταν ένα ή

περισσότερα από τα αντιδρώντα φθάσει στο χώρο του αργιλικού άλατος αφού έχει επιτευχθεί η αρχική σκλήρυνση της πάστας. Δεν προκαλείται διόγκωση αν η αντίδραση λάβει χώρα πριν να έχουν λάβει οι όγκοι τις τελικές των διαστάσεις. Συρρίκνωση θα συνέβαινε αν όλα τα αντιδρώντα ευρίσκοντο εξ' αρχής μέσα στο χώρο που καταλαμβάνεται από το αργιλικό άλας.

✓ 3.7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΡΗΣΗΣ Ι.Τ. ΣΤΟ ΤΣΙΜΕΝΤΟ

Ο Θ.Λιάτης, (Διημερίδα Δ.Ε.Η. 1984), συνοψίζοντας αποτελέσματα Ελλήνων και ξένων ερευνητών, για την αξιοποίηση της Ι.Τ. προς αντικατάσταση μέρους αντίστοιχης ποσότητας τσιμέντου συμπεραίνει ότι η χρήση optimum ποσοτήτων τέφρας στο τσιμέντο Portland επιφέρει τα εξής αποτελέσματα :

- 1.) βελτιώνει την εργασιμότητα, λόγω της σφαιρικής δομής των κόκκων και αποτρέπει των διαχωρισμό των συστατικών.
- 2.) Αυξάνει τη πλαστικότητα και βελτιώνει την αντλητικότητα.
- 3.) Μειώνει τη ποσότητα του απαιτούμενου νερού.
- 4.) Αυξάνει την ομοιογένεια και το καθιστά πιο συμπαγές.
- 5.) Βελτιώνει την εμφάνιση της επιφάνειας μετά το ξεκαλούπωμα .
- 6.) Ελαττώνει την εκλυόμενη θερμότητα ενυδατώσεως.
- 7.) Αυξάνει την αδιαπερατότητα, λόγω των gels SiO_2 και Al_2O_3 που απελευθερώνουν οι τέφρες.
- 8.) Εξασφαλίζει καλλίτερη επικάλυψη του οπλισμού και δεν παρουσιάζεται κανένα πρόβλημα ερπυσμού και συνεργασίας σκυροδέματος – οπλισμού.
- 9.) Αυξάνει την ανθεκτικότητα στη τριβή και στην επαναλαμβανόμενη φόρτιση.

- 10.) Αυξάνει την αντοχή στη διάβρωση από τις επιδράσεις των στοιχείων του περιβάλλοντος.
- 11.) Εξασφαλίζει καλλίτερη αντοχή του μπετόν στη φωτιά και στα θερμικά σοκ.
- 12.) Με τη πάροδο του χρόνου καλυτερεύει τις μηχανικές αντοχές.
- 13.) Αυξάνει την αντοχή στις εναλλαγές παγετού.
- 14.) Μειώνει τη περιεκτικότητα του παγιδευμένου αέρα.
- 15.) Μειώνει το ειδικό βάρος του μπετόν κατά 16 kg/m^3 περίπου.
- 16.) Αποφεύγεται η επιβλαβής αντίδραση μεταξύ αλκαλίων του τσιμέντου και του δραστικού SiO_2 ορισμένων αδρανών υλικών (alkali aggregate reaction), η οποία προκαλεί διόγκωση του μπετόν και το ρηγματώνει.

4. ΧΗΜΙΚΕΣ ΚΑΙ ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ

4.1. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Οι τέφρες οι οποίες μελετώνται στη συνέχεια είναι ιπτάμενες τέφρες Πτολεμαΐδας. Η Ι.Τ. Πτολεμαΐδας είναι μια τέφρα πλούσια σε άσβεστο, με ποσοστό ελεύθερου CaO 9 ως 15% (Χ.Φτικός, Σ.Τσίμας κ.α.,1985) και χαρακτηρίζεται σαν τέφρα με ως επί το πλείστον υδραυλικές ιδιότητες, με σημαντικό μειονέκτημα τη μεγάλη διακύμανση στη χημική τους σύσταση. Η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας είτε μόνη της, είτε σε ανάμιξη με τσιμέντο σε υψηλή αναλογία τέφρας /τσιμέντου, σχηματίζει σύστημα με υψηλή περιεκτικότητα σε θειικά πέρα από τα επιτρεπόμενα όρια προδιαγραφών τσιμέντου, που είναι 3,5 με 4% σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 197.1, ανάλογα με τη κατηγορία αντοχών και 3% με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 150. Τα υψηλά θειικά είναι ανεπιθύμητα διότι, είτε προέρχονται από το περιβάλλον είτε ευρίσκονται μέσα στη δομή του σκυροδέματος, αντιδρούν με τα οξείδια του ασβεστίου και του αργιλίου προς τη δημιουργία ενώσεων θειαργλικού ασβεστίου (Ζ.Τσιμπούκη, 1997). Συνηθέστερος τύπος τέτοιας ένωσης είναι ο ετρινγκίτης, ένα άλας υπεύθυνο κατά πολλούς ερευνητές για τα φαινόμενα διογκώσεων.

Τα προς μελέτη δείγματα έχουν υποστεί επεξεργασία (άλεση με νερό) σε μονάδα της Δ.Ε.Η. Συγκεκριμένα κατά την άλεση γινόταν συγχρόνως ψεκασμός με νερό, περίπου 5-12% νερό, το οποίο, ενώ δεν επαρκεί για ενυδάτωση είναι αρκετό για να προκαλέσει μια μείωση της ελευθέρως ασβέστου, μετατρέποντας αυτήν σε υδράσβεστο. Με αυτή τη προενυδάτωση αποφεύγονται μελλοντικά προβλήματα αύξησης του όγκου κατά την ενυδάτωση, τα οποία θα προκαλούσαν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης της ελευθέρως ασβέστου και οι αντιδράσεις της ίδιας με θεικές ρίζες. Στις μεθοδολογίες που θα ακολουθήσουν για τη παρακολούθηση της ενυδάτωσης της ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας, θα

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: Δοκιμές που γίνονται σε πολτούς και κονιάματα

Υλικό	Είδος δοκιμής	Μεθοδολογία	Παρατηρήσεις
ΠΙΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ	Πυκνότητα	ASTM C 188/84	-----
	Κοκκομετρία	LASER	Προαιρετικά
	Δοκιμή συνεκτικότητας κανονικός τσιμεντοπολτός	Κανονισμός τσιμέντων*	-----
	Προσδιορισμός χρόνου πήξης	Κανονισμός τσιμέντων*	Προαιρετικά
	Προσδιορισμός σταθερότητας όγκου με τη συσκευή Le Chatellier	Κανονισμός τσιμέντων*	Στους τεφροπολτούς οι μετρήσεις θα γίνουν σε 48 h. αντί στις 24 h.
	Προσδιορισμός σταθερότητας όγκου χωρίς βρασμό	Κανονισμός τσιμέντων*	Η μεθοδολογία όπως παραπάνω, αλλά Δε θα γίνει βρασμός. Οι μετρήσεις θα αρχίσουν αμέσως με το γέμισμα των μίτρων και θα συνεχιστούν μέχρι τελικής διόγκωσης.
	Διόγκωση με τη μέθοδο του αυτόκλειστου	ASTM C 151/84	
ΠΟΛΤΟΙ Τεφροπολτός Τσιμεντοπολτός Μικτός πολτός	Μελέτη μικροδομής	XRD	Σε πολτούς χωρίς βρασμό, μέχρι σταθερότητας όγκου. Τουλάχιστον σε πολτούς με μεγάλες διογκώσεις.
	Αντοχή σε κάμψη και θλίψη	Κανονισμός τσιμέντων*	Ηλικίες θραύσεων 3,7,28,90,180 Ξεκαλούπωμα 3, ή 7ήμ ανάλογα με τη πρόοδο σκλήρυνσης. Συντήρηση στο νερό Τα δοκίμια μετά το ξεκαλούπωμα και πριν τη θραύση θα ζυγίζονται.
	Απώλεια βάρους	*	Συντήρηση σε εργαστηριακούς ξηρούς χώρους (230C HR:65%). ΗΛΙΚΙΕΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ αυτές των θραύσεων
	Έλεγχος πρόιμης μεταβολής όγκου	ASTM C 827/82	Τα δοκίμια θα είναι κονιάματα της ίδιας σύνθεσης και συνεκτικότητας όπως αυτών για τις δοκιμές αντοχών.
	Έλεγχος μεταβολής όγκου σε μεταγενέστερες ηλικίες	ASTM C 441/89 ASTM C 842/79	Τα δοκίμια θα είναι κονιάματα της ίδιας σύνθεσης και συνεκτικότητας όπως αυτών για τις δοκιμές αντοχών.
ΚΟΝΙΑΜΑΤΑ Τεφροκονίαμα (εργάσιμο 110%) Τσιμεντοκονίαμα (N/T= 0.5) Μικτό κονίαμα (N/T= 0.5)			

* Οι μεθοδολογίες αυτές αναφέρονται στους κανονισμούς των δοκιμών τσιμέντου κατά τον ΕΛΟΤ

δούμε ότι ορισμένες από αυτές γίνονται σύμφωνα με τους κανονισμούς του Ε.Λ.Ο.Τ. ενώ άλλες γίνονται κατά ASTM.

Κατά κανόνα στη χώρα μας ακολουθούνται οι Ευρωπαϊκοί κανονισμοί, όμως ορισμένες δοκιμές δεν προβλέπονται από αυτούς τους κανονισμούς, οπότε και ανατρέχουμε στους Αμερικάνικους (ASTM).

Στη παρούσα εργασία μελετήθηκαν 3 δείγματα Ι.Τ.Π. τα οποία είχαν υποστεί την προαναφερθείσα επεξεργασία σε μονάδα λειοτρίβησης ιπτάμενης τέφρας της Δ.Ε.Η. στη Πτολεμαΐδα και οι δοκιμές που έγιναν προκειμένου να διαπιστωθούν οι ιδιότητές τους (φυσικές και χημικές), παρουσιάζονται στο πίνακα 4.1.

Εκτός από τις δοκιμές που αναφέρονται στο πίνακα 4.1, έγιναν χημικές αναλύσεις με XRF, καθώς και ορυκτολογικές αναλύσεις με XRD, έτσι ώστε συνολικά έγιναν οι παρακάτω εργασίες:

- Χημικές αναλύσεις με XRF για την αναγνώριση της συστάσεως του υλικού
- Κοκκομετρικές αναλύσεις με κόσκινα, με συσκευή τύπου Alpine και με συσκευή Laser
- Μετρήσεις πυκνότητας με πυκνόμετρο Le Chatellier
- Προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων (της άνυδρης Ι.Τ.Π.) με XRD
- Προσδιορισμός νερού κανονικής πλαστικότητας και χρόνου πήξεως σε τεφροπολτούς
- Προσδιορισμός σταθερότητας όγκου με δακτύλιους Le Chatellier καθώς και με τη συσκευή του αυτόκλειστου σε τεφροπολτούς.
- Προσδιορισμός των κρυσταλλικών φάσεων της ενυδατωμένης Ι.Τ.Π. με XRD
- Δοκιμές εξάπλωσης των τεφροκονιαμάτων
- Δοκιμές αντοχών σε θλίψη και κάμψη των τεφροκονιαμάτων
- Προσδιορισμός των μεταβολών όγκου των τεφροκονιαμάτων κατά τη μέθοδο ASTM C-827

4.2. ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ XRF

Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ακτίνων $-X$ φθορισμού (XRF). Οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν με το φασματοσκόπιο Siemens SRS 303 του Εργαστηρίου Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1, το σύστημα αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη:

- Τη λυχνία παραγωγής πρωτογενούς ακτινοβολίας X
- Το φίλτρο πρωτογενούς ακτινοβολίας
- Τον ευθυγραμμιστή
- Τον αναλυτή κρύσταλλο
- Τον ανιχνευτή
- Το ηλεκτρονικό σύστημα μέτρησης και καταγραφής

Η αρχή λειτουργίας του φασματοφωτόμετρου XRF είναι η παρακάτω:

Πρωτογενείς ακτίνες X_1 που εκπέμπονται από τη πηγή, προξενούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων X_2 από το δείγμα (φθορισμός), των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων X_1 , εξαρτώνται δε από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Η δέσμη των ακτίνων X_2 φθορισμού διέρχεται από τον ευθυγραμμιστή για να γίνει παράλληλη και προσπίπτει στον αναλυτή κρύσταλλο όπου και περιθλάται. Η περιθλώμενη αυτή ακτινοβολία μετρίεται από τον ανιχνευτή και μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα το οποίο καταγράφεται. Από το μήκος κύματος των ακτίνων $-X$ προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του δείγματος (ποιοτική ανάλυση), ενώ από την έντασή τους η σύσταση (ποσοτική ανάλυση) (C. Whiston 1987).

Τα δείγματα που οδηγήθηκαν για προσδιορισμό της σύστασής των με τη μέθοδο αυτή, λειοτριβήθηκαν σε κοκκομετρία κάτω των 60 μm και στη συνέχεια πιέστηκαν εντός ειδικής μήτρας, με πίεση 150 atm, αφού προηγουμένως είχαν περιβληθεί από βορικό οξύ για τη δημιουργία ανθεκτικών δισκίων με λεία επιφάνεια.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: Χημική σύσταση των δειγμάτων των ιπταμένων τεφρών (ανάλυση με XRF)

	No.1	No.2	No.3
SiO ₂	37,2	38,96	35,75
Al ₂ O ₃	17,50	18,9	15,00
Fe ₂ O ₃	4,50	5,45	3,80
CaO	26,00	25,1	29,37
MgO	1,57	1,80	1,76
K ₂ O	1,34	1,40	1,20
LOI *	4,62	1,98	7,08
SO ₃	5,37	5,72	5,88
Total	101.1	99,31	99,84

4.3. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Η κοκκομετρική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με τρεις τρόπους :
 Στη πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή (τύπου ALPINE), η οποία αποτελείται από ένα κόσκινο των 45 μm προσαρμοσμένο σε ένα κάδο από το κάτω μέρος του οποίου, μέσω μιας αντλίας, δημιουργείται υποπίεση με αποτέλεσμα να είναι ευχερέστερη η διέλευση του μικρού των 45μm. Η πίεση λειτουργίας της αντλίας είναι 3000 psi ενώ η ποσότητα έκαστου δείγματος που χρησιμοποιήθηκε είναι 5 gr. Στη δεύτερη περίπτωση πραγματοποιήθηκε υγρή κοσκίνιση με υγρό EN 451 (αιθυλική αλκοόλη), η οποία είναι αδρανής προς την εξεταζόμενη σκόνη.

*LOI (Loss of ignition)= απώλεια πύρωσης

Η απώλεια πύρωσης προσδιορίζεται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα (αέρα). Με τη πύρωση στον αέρα σε 975 ±25°C το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό απομακρύνονται και οξειδώνονται όλα τα παρόντα οξειδούμενα στοιχεία.

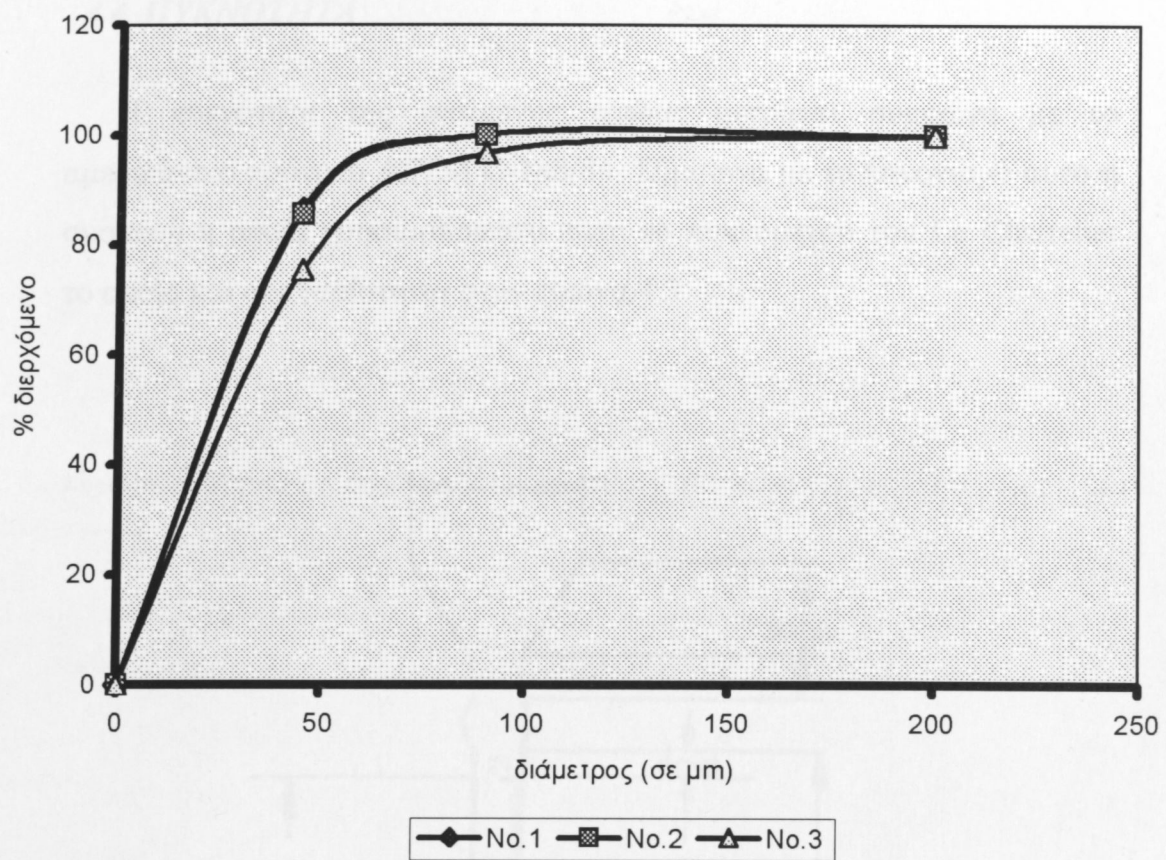
Τα αποτελέσματα τα οποία ελήφθησαν με αυτό τον τρόπο παρουσιάζονται στο πίνακα 4.3:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3: *Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα*

Κόσκινα		No.1	No.2	No.3
R45 μm, (Alpine)	%	15,3	15,3	27,5
R45 μm, (υγρό EN 451)	%	21,24	21,84	32,6

Η επόμενη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για το προσδιορισμό της κοκκομετρίας είναι με συσκευή Laser. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στη περίθλαση δέσμης ακτίνων laser διερχόμενης μέσω αιωρήματος της προς ανάλυση σκόνης. Δεδομένου ότι στη συσκευή δεν πρέπει να μπαίνουν χονδροί κόκκοι το υλικό κοσκινίζεται προηγουμένως στα 200 μm και η κοκκομετρική ανάλυση γίνεται στο πέρασμα του κόσκινου. Δημιουργείται ένα αιώρημα της προς ανάλυση σκόνης, με μέσο διασποράς αδρανές προς τη σκόνη, ούτως ώστε να μην αλλοιώνονται οι κόκκοι. Στη προκειμένη περίπτωση το μέσο διασποράς είναι ήταν η αιθυλική αλκοόλη. Για τη πλήρη διασπορά του δείγματος και την αποφυγή συσσωματώσεως των κόκκων το αιώρημα προσβάλλεται με υπερήχους επί διάστημα 15 με 20 δευτερολέπτων. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζονται στον πίνακα I.2 του παραρτήματος και απεικονίζονται στην εικόνα 4.2.

Κατά τη μελέτη της κοκκομετρίας των δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας, παρατηρούμε ότι οι προσδιοριζόμενες τιμές βρίσκονται μέσα στα όρια, που θέτουν οι κανονισμοί των διαφόρων χωρών, για χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα, όπως για παράδειγμα κατά το ASTM απαιτείται ένα R45 Max.34 %. (βλ. πίνακα 3.2).

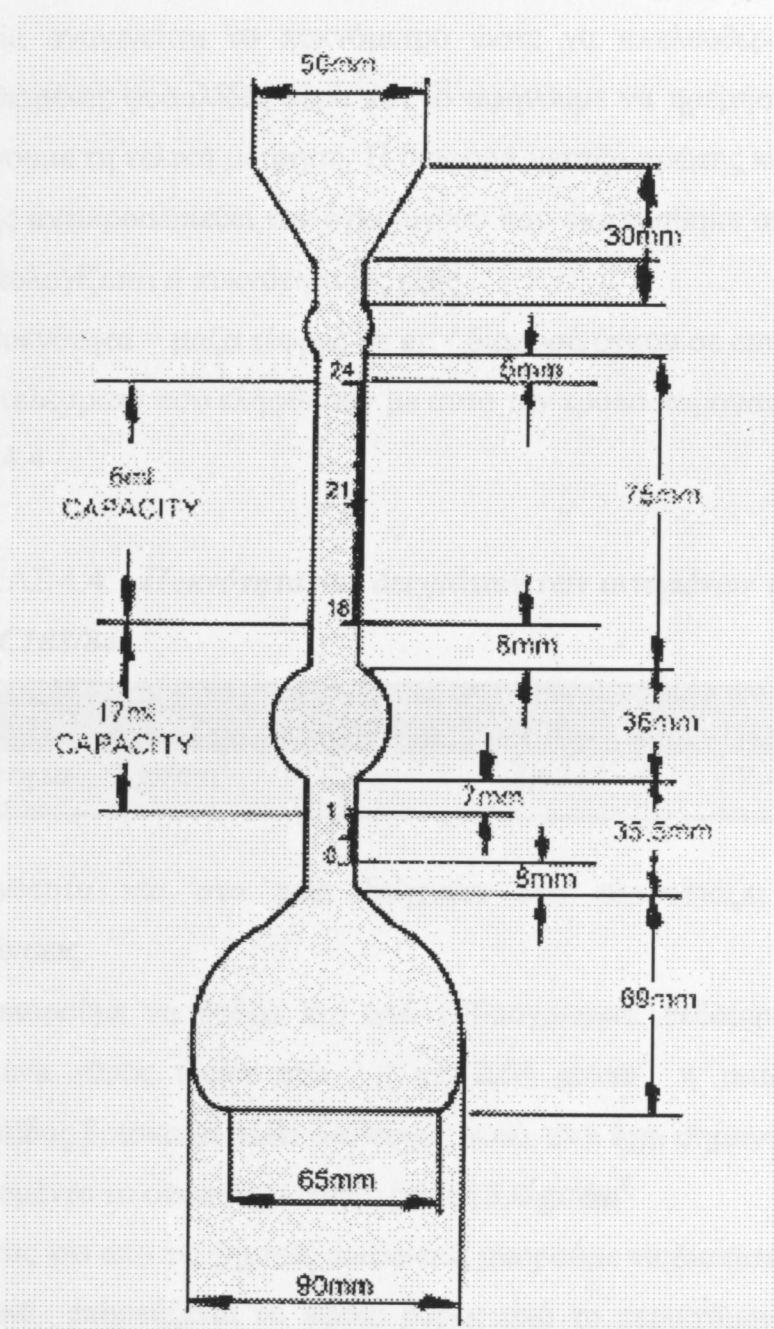


ΕΙΚΟΝΑ 4.2: Αθροιστικές καμπύλες κατανομής των δειγμάτων Ι.Τ.Π. No.1, 2, και 3

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η No.1 και η No.2 έχουν παρόμοια κατανομή, με το 86% περίπου να συσσωρεύεται κάτω από τα 45 μm, ενώ η No.3 παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος κόκκων με 75,2% να είναι μέχρι τα 45 μm και το 78,6% να είναι μέχρι τα 90 μm.

4.4. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

Η πυκνότητα της ιπτάμενης τέφρας μετράται σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C-188/84. Σύμφωνα με το κανονισμό αυτό η συσκευή η οποία χρησιμοποιείται είναι το πυκνόμετρο του Le Chatellier το οποίο και αναπαρίσταται στην εικόνα 4.3:



ΕΙΚΟΝΑ 4.3: Το πυκνόμετρο του Le Chatellier

Το υγρό με το οποίο πληρείται το πυκνόμετρο είναι νάφθα ή κεροζίνη, όχι ελαφρύτερη από 62 API.

Γεμίζεται το πυκνόμετρο με το υγρό, μέχρι την ένδειξη 0-1 ml και σημειώνεται η ένδειξη. Ζυγίζεται ποσότητα από τη σκόνη, περίπου 64 gr. (ζυγισμένα με ακρίβεια 0,05 gr.) και ρίπτεται μέσα στο πληρωμένο με υγρό πυκνόμετρο. Η ρίψη της σκόνης πρέπει να γίνει έτσι ώστε να αποφευχθεί τυχόν επικόλλησή της περί το στόμιο του πυκνόμετρου. Εν συνεχεία ανακινείται το πυκνόμετρο ώστε να απελευθερωθούν τυχόν εγκλωβισμένες φυσαλίδες αέρα και το αφήνουμε να ηρεμήσει, οπότε και λαμβάνουμε τη τελική μέτρηση. Η διαφορά μεταξύ πρώτης και τελευταίας ένδειξης αντιπροσωπεύει τον όγκο υγρού που εκτοπίστηκε από τη σκόνη. Έτσι υπολογίζεται η πυκνότητα ως εξής :

$$\text{Πυκνότητα} = \text{μάζα τέφρας σε gr.} / \text{διαφορά όγκου σε cm}^3$$

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με αυτό τον τρόπο παρουσιάζονται στον πίνακα 4.4

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4: *Πυκνότητων δειγμάτων των ιπταμένων τεφρών κατά ASTM C188/84*

		No.1	No.2	No.3
Πυκνότητα	gr/cm ³	2,65	2,67	2,48

Η πυκνότητα και στα τρία δείγματα δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις.

Όπως μπορούμε να δούμε και από βιβλιογραφικά δεδομένα, τα οποία δίδουν ένα εύρος τιμών από 1,9 ως 2,94 gr/cm³, η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας βρίσκεται μέσα στο εύρος αυτό, ενώ έχει σημαντική διαφορά με το τσιμέντο το οποίο έχει ειδικό βάρος 3,0 gr/cm³.

Κρίνοντας και από τις χημικές αναλύσεις μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι, σημαντικά επηρεάζεται το ειδικό βάρος από το περιεχόμενο Fe₂O₃ και έτσι η No.2 με το μεγαλύτερο ειδικό βάρος περιέχει και μεγαλύτερο ποσοστό Fe₂O₃, ενώ κατά φθίνουσα σειρά ακολουθούν οι No.1 και No.3 με αντίστοιχη σειρά και για το περιεχόμενο Fe₂O₃ τους.

4.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΔΙΑΛΥΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ

Στους κανονισμούς του ΕΛΟΤ, για το χαρακτηρισμό της ιπτάμενης τέφρας, εκτός από τη χημική ανάλυση, προβλέπεται και ο προσδιορισμός του αδιάλυτου υπολείμματος καθώς και της απώλειας πύρωσης.

Το αδιάλυτο υπόλειμμα, προκειμένου για τσιμέντα, αποτελεί ένα μέτρο της καθαρότητάς τους. Αν για παράδειγμα έχουμε κάποιο τσιμέντο αποτελούμενο κατά 100% από κλίνκερ και γύψο, τότε το αδιάλυτο υπόλειμμα θα είναι 0. Η μέθοδος στηρίζεται στη κατεργασία ποσότητας σκόνης 1 gr. με αραιό διάλυμα υδροχλωρικού οξέως.

Προσδιορισμοί αδιάλυτου υπολείμματος γίνονται με 2 τρόπους. Ο πρώτος περιλαμβάνει επεξεργασία με HCl και NaCO_3 και ο άλλος επεξεργασία με HCl και KOH .

Όσον αφορά το πρώτο τρόπο, η ποσότητα της σκόνης φέρεται σε ένα ποτήρι ζέσεως όπου προστίθενται 10 ml πυκνό υδροχλωρικό οξύ. Το διάλυμα θερμαίνεται ήπια ενώ το δείγμα παράλληλα θραύεται. Γίνεται διήθηση από ηθμό μεσαίου πορώδους και το ίζημα μεταφέρεται στο αρχικό ποτήρι όπου και προστίθενται 100 ml διαλύματος NaCO_3 . Στη συνέχεια βράζει για 15 λεπτά, ακολουθεί διήθηση, πλύση με βραστό νερό και τέλος πλύση 4 φορές με θερμό υδροχλωρικό οξύ. Μετά από αυτό πυρώνεται στους $975 \pm 25^\circ\text{C}$ για περίπου 30 λεπτά, χρόνος ικανός για την επίτευξη σταθερής μάζας.

Η κατεργασία με αραιό διάλυμα HCl γίνεται έτσι ώστε να αποφεύγεται όσο το δυνατόν η καταβύθιση του οξειδίου του πυριτίου, ενώ η κατεργασία του υπολείμματος με βραστό διάλυμα NaCO_3 γίνεται για να επαναδιαλυθούν τυχόν ίχνη SiO_2 που έχουν καταβυθιστεί.

Το αδιάλυτο υπόλειμμα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\text{Αδιάλυτο υπόλειμμα} = \frac{M_1}{M_2} \cdot 100\%$$

Όπου M1 είναι η μάζα του πυρωμένου αδιάλυτου υπολείμματος και M2 είναι η μάζα του δείγματος.

Στο προσδιορισμό με HCl και KOH, η ίδια ποσότητα σκόνης διασπείρεται σε 25 ml νερό και προστίθενται 40 ml HCl. Στη συνέχεια θερμαίνεται το διάλυμα μέχρις ότου διαλυτοποιηθεί πλήρως και ακολουθεί εξάτμιση. Το υπόλειμμα της εξατμίσεως κατεργάζεται με 100 ml HCl, αναθερμαίνεται, διηθείται, ξεπλένεται με βραστό νερό μέχρις απουσίας χλωροϊόντων (αυτό ελέγχεται με AgNO₃) και τέλος σ' αυτό που μένει προστίθενται 100 ml KOH όπου και έτσι παραμένει για 16 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια το διάλυμα βράζει με αναρροή για 4 ώρες, διηθείται, ξεπλένεται με νερό και κατόπιν με 100 ml HCl και τελικά ξανά με νερό. Αυτό που έχει μείνει μετά από αυτή τη διαδικασία πυρώνεται στους $975 \pm 25^{\circ}\text{C}$, μέχρις επιτεύξεως σταθερής μάζας. Τέλος το αδιάλυτο υπόλειμμα υπολογίζεται από τη σχέση :

$$\text{Αδιάλυτο υπόλειμμα} = \frac{M3}{M4}$$

Όπου M3 η μάζα του πυρωμένου αδιάλυτου υπολείμματος και M4 η αρχική μάζα.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με τους δύο παραπάνω τρόπους παρουσιάζονται στον πίνακα 4.5:

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5: *Αδιάλυτο υπόλειμμα (IR)*

	No.1	No.2	No.3
IR (HCl, NaCO ₃)	26,88	27,00	24,53
IR (HCl, KOH)	11,82	12,05	11,21

Βλέπουμε ότι η I.T. No.2 έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αδιάλυτα κρυσταλλικά συστατικά, ενώ αμέσως μετά ακολουθούν οι No.1 και No.3. Τα δεδομένα αυτά συμφωνούν με τις χημικές αναλύσεις, αφού η No.2 έχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε οξείδια πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου.

4.6. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΑ ΔΙΕΘΝΗ ΠΡΟΤΥΠΑ

Σύμφωνα με τους πίνακες 3.1 και 3.2 που μας δίδουν τις πρότυπες προδιαγραφές για χρήση της ιπτάμενης τέφρας στο σκυρόδεμα, παρατηρούμε ότι τα δείγματά μας δεν καλύπτουν απόλυτα αυτές τις απαιτήσεις για χρήση τους στο τσιμέντο Portland. Στον επόμενο πίνακα (4.6), γίνεται μία σύγκριση των δεδομένων που ελήφθησαν από τα πειράματά μας στα δείγματα των Ι.Τ.Π. με τα αντίστοιχα όρια που θέτουν τα πρότυπα Αμερικής, Ευρώπης και Βρετανίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6: Σύγκριση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων με τα όρια διεθνών προτύπων

	No.1	No.2	No.3	Όρια ASTM	Όρια EN450	Όρια U.K.
<i>LOI max.</i>	4,62	3,05	7,08	10%	5%	7%
<i>SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ min</i>	59,2	63,1	54,5	70%		
<i>MgO max.</i>	1,6	1,8	1,7			4%
<i>SO₃ max.</i>	5,4	5,7	5,8	4%	3%	2%
<i>Total CaO max.</i>	26,0	25,1	29,3		10%	
<i>R45,υγρής κοσκίνισης max.</i>	21,2	15,3	32,6		40±8%	

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται καθαρά ότι η απώλεια πύρωσης και για τα τρία δείγματα, είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια για το ASTM ενώ για τα Ευρωπαϊκά πρότυπα το δείγμα No.3 είναι εκτός ορίων. Το ποσό MgO είναι μέσα σε παραδεκτά όρια και για τα τρία πρότυπα ενώ τα θειικά και για τα τρία δείγματα υπερβαίνουν τα όρια. Τα υψηλά θειικά είναι ανεπιθύμητα διότι είτε προέρχονται από το περιβάλλον, είτε ευρίσκονται μέσα στη δομή του σκυροδέματος, αντιδρούν με οξείδια του ασβεστίου και αργιλίου, προς τη δημιουργία ενώσεων θειαργίλικού ασβεστίου υπεύθυνων για τα φαινόμενα διογκώσεων. Έτσι η μέγιστη ποσότητα

θεικού ασβεστίου που μπορεί με ασφάλεια να παρευρίσκεται στο σύστημα σχετίζεται με την ικανότητα του τσιμέντου να τη δεσμεύσει κατά τη διάρκεια της πήξης, ή στο πολύ πρώιμο στάδιο της περιόδου σκλήρυνσης (F.M. Lea, 1970). Για το λόγο αυτό ορίζονται μέγιστες επιτρεπτές περιεκτικότητες θεικών στις προδιαγραφές τσιμέντων. Επιπλέον το συνολικό ποσό του CaO υπερβαίνει κατά πολύ το όριο που θέτει το πρότυπο EN 450.

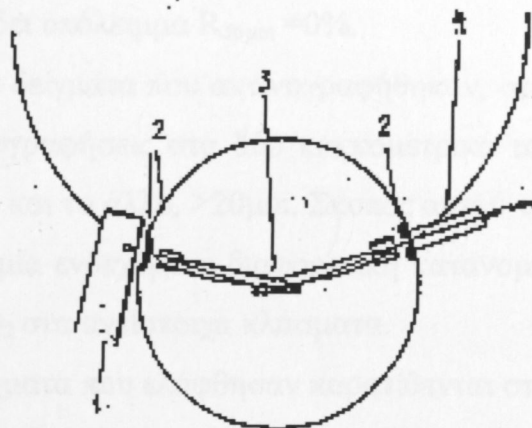
Αυτά είναι και τα βασικά μειονεκτήματα της Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας, αφού στην αυξημένη παρουσία των SO₃ και CaO οφείλονται και τα φαινόμενα μεταβολής του όγκου, των παραγόμενων κονιαμάτων. Στη μείωση της ελευθέρως ασβέστου, αποσκοπούσε και η επεξεργασία με νερό που υπέστησαν τα δείγματα στη μονάδα της Δ.Ε.Η. Από κοκκομετρικής απόψεως και τα τρία δείγματα φαίνονται να βρίσκονται μέσα στα παραδεκτά όρια που θέτει το πρότυπο EN 450.

4.7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Οι κρυσταλλικές φάσεις (ορυκτολογικά συστατικά) από τις οποίες αποτελούνται οι ερευνηθείσες ιπτάμενες τέφρες, προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων -X. Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα περιθλασίμετρο είναι η μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης, η λυχνία ακτίνων -X, το γωνιόμετρο, ο απαριθμητής των ακτίνων -X με την ηλεκτρονική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των κρούσεων και η μονάδα του μικροϋπολογιστή.

Η θέση της λυχνίας των ακτίνων -X, του παρασκευάσματος και του απαριθμητή φαίνονται στην εικόνα 4.4.

Η μέθοδος στηρίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης των ακτίνων -X πάνω σε παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως, το οποίο βρίσκεται μέσα στη κοιλότητα ενός μεταλλικού ή πλαστικού πλακιδίου.



ΕΙΚΟΝΑ 4.4: Σχηματική παράσταση της διάταξης εστιασμού ακτίνων $-X$ κατά BRENTANO : 1=Λυχνία ακτίνων $-X$, 2=Διαφράγματα, 3=Παρασκεύασμα, 4=Βάση απαριθμητή

Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1 mm και έκταση μερικών cm^2 έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα δείγματος της τάξεως του 1 gr. την οποία κατανέμουμε έτσι στην κοιλότητα ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια.

Κατά την περιφορά του απαριθμητή των ακτίνων $-X$ είναι δυνατή η ακριβής καταγραφή των ανακλάσεων και των εντάσεων αυτών που προέρχονται από τα πλεγματικά επίπεδα διαφόρων πλεγματικών αποστάσεων (d) κάθε κρυσταλλικής ουσίας που περιέχει το παρασκεύασμα. Η διάταξη του απαριθμητή, και του δειγματοφορέα είναι τέτοια ώστε οι κρυσταλλικοί κόκκοι του δείγματος να σχηματίζουν τέτοια γωνία ως προς την δέσμη των ακτίνων $-X$, ώστε να πληρούται για κάποια ομάδα πλεγματικών επιπέδων hkl η εξίσωση του Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) (Γ. Κωστάκης 1988).

Το περιθλασίμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου D500 SIEMENS του Εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκε λυχνία $\text{CuK}\alpha$. Η τάση της ήταν 35 KV, ενώ η ένταση 40 mA, η ταχύτητα του γωνιομέτρου $1^\circ/\text{min}$ και το φίλτρο ήταν νικελίου.

Το δείγμα που οδηγήθηκε για ανάλυση με τη μέθοδο αυτή, λειοτριβήθηκε έτσι ώστε να δίδει υπόλειμμα $R_{56\mu m} = 0\%$.

Από τα τρία δείγματα που ακτινογραφήθηκαν, στο δείγμα No.2 έγιναν επιπλέον ακτινογραφήσεις στα δύο κοκκομετρικά του κλάσματα, το ένα ήταν το 0-20 μm και το άλλο, >20 μm . Σκοπός αυτού του διαχωρισμού ήταν να διαπιστωθεί μία ενδεχόμενη διαφορετική κατανομή ορυκτών πλούσιων σε CaO και SiO₂ στα αντίστοιχα κλάσματα.

Τα ακτινογραφήματα που ελήφθησαν παρατίθενται στις εικόνες Π.1 έως και Π.8 του παραρτήματος Π.

Στον επόμενο πίνακα (4.7), φαίνονται αναλυτικά τα αποτελέσματα που έδωσαν οι ακτινογραφήσεις των άνυδρων δειγμάτων ιπτάμενης τέφρας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7: Ορυκτολογική σύσταση των δειγμάτων των ιπτάμενων τεφρών (περιθλασιμετρία ακτίνων -X)

Ορυκτό	No.1	No.2	No.3	No.2 (0-20 μm)	No.2 (>20 μm)
Χαλαζίας	+	+	+	+	+
Ασβεστίτης	+	+	+	+	+
Ανυδρίτης	+	+	+	+	+
CaO	+	+	+	+	+
Γκελενίτης	+	+	+	+	+
Ανορθίτης	+	+	+	+	+
Πορτλαντίτης	+	+	+	+	+
Αιματίτης	+	+	+	+	+
Πυριτικό διασβέστιο	-	-	+	+	-

Παρατηρούμε από τον παραπάνω πίνακα ότι και στις τρεις ιπτάμενες τέφρες απαντώνται οι φάσεις: χαλαζίας, ασβεστίτης, ανυδρίτης, γκελενίτης, ανορθίτης, πορτλαντίτης, αιματίτης, και CaO. Το πυριτικό διασβέστιο (C₂S), το συναντάμε μόνο στο δείγμα No.3, καθώς και στο

κοκκομετρικό κλάσμα 0-20 μ m του δείγματος No.2. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι το C₂S υπάρχει και στο ακτινογράφημα της No.2 μόνο που είναι σε πολύ μικρή ποσότητα και έτσι δεν "φαίνεται". Επίσης προκύπτει το συμπέρασμα πως το C₂S συγκεντρώνεται στο κλάσμα 0-20 μ m.

Η παρουσία μίας ένυδρης φάσης, όπως αυτής του πορτλαντίτη δικαιολογείται από το γεγονός ότι τα δείγματα έχουν υποστεί μια προενυδάτωση με στόχο τη μείωση της ελευθέρως ασβέστου.

Συγκρίνοντας και τα δύο ακτινογραφήματα των δύο κλασμάτων της No.2, παρατηρούμε ότι το CaO και ο ανυδρίτης αφθονούν (συσσωρεύονται) στο κλάσμα 0-20 μ m, ενώ ο χαλαζίας δείχνει αυξημένη παρουσία στο κλάσμα >20 μ m.

4.2 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΙΤΩΝ

Οι πολίσες των μεγάλων, παρασκευάζονται σύμφωνα με το Ελληνικό πρότυπο ΕΝ 196-3. Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο ο χρόνος παρασκευής και δοκιμής των ποστών ποτίζει να είναι θερμοκρασίας 20 $^{\circ}$ ± 2 $^{\circ}$ C και σχετική υγρασίας πολλαπλάσιο 65%.

Για τη παρασκευή των ποστών χρησιμοποιείται 500 gr τσιμέντο και η πιθανή απαιτούμενη ποσότητα νερού (προσδιορίζεται για τη παρασκευή αλυσής εργασίας συμπύκνωσης και ροήσας στα δοχεία αναμίξεως ενός ανακταριού. Ο χρόνος παρασκευής ποτίζει να είναι όχι μικρότερος από 10sec και όχι μεγαλύτερος από 10 min. Σύμφωνα με το πρότυπο που ισχύει η προσθήκη τσιμέντου από τον δοχείο ποτίζει να γίνεται σε 10sec και η προσθήκη νερού σε 10sec. Μετά από 10sec η αναμικτήρα ο ανακταριού με γωνία ταχύτητας 90 $^{\circ}$ sec. Διακόπτεται η λειτουργία του ανακταριού για 15 sec και η δοκιμασία των ποστών γίνεται η αλυσή που έχει κλάσμα 45 μ m από τη δοκιμή αναμικτήρας και παραμένει στο μέγεθος 45 μ m. Η αλυσή συνεχίζεται για 45sec 90 $^{\circ}$ sec με υψηλή ταχύτητα.

5. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΤΕΦΡΟΠΟΛΤΟΥΣ

5.1. ΓΕΝΙΚΑ

Υπάρχουν δύο είδη δοκιμών που πραγματοποιούνται στο τσιμέντο τύπου Portland και είναι οι δοκιμές που γίνονται σε μίγματα τσιμέντου και νερού και οι δοκιμές που γίνονται σε μίγματα τσιμέντου - άμμου και νερού. Τα πρώτα καλούνται πολτοί (πάστες), ενώ τα δεύτερα κονιάματα. Οι ίδιες δοκιμές, σύμφωνα με τους κανονισμούς για τα τσιμέντα, πραγματοποιήθηκαν και για τα δείγματα των ιπτάμενων τεφρών. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι δοκιμές που έγιναν στο πρώτο είδος μιγμάτων.

5.2. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΤΩΝ

Οι πάστες των μιγμάτων, παρασκευάζονται σύμφωνα με το Ελληνικό πρότυπο EN 196.3. Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο ο χώρος παρασκευής και δοκιμής των παστών πρέπει να είναι θερμοκρασίας $20^0 \pm 2^0\text{C}$ και σχετικής υγρασίας τουλάχιστο 65%.

Για τη παρασκευή των παστών ζυγίζονται 500 gr. τέφρας και η πιθανή απαιτούμενη ποσότητα νερού (απιονισμένου) για τη παρασκευή πάστας κανονικής συνεκτικότητας και ρίχνεται στο δοχείο αναμίξεως ενός αναμκτήρα. Ο χρόνος προσθήκης πρέπει να είναι όχι μικρότερος από 5sec και όχι μεγαλύτερος από 10 sec. Σημειώνεται ο χρόνος που τελειώνει η προσθήκη τέφρας, σαν ο χρόνος μηδέν, από τον οποίο πρέπει να αρχίζουν οι επόμενες μετρήσεις χρόνου. Μπαίνει αμέσως σε λειτουργία ο αναμκτήρας με χαμηλή ταχύτητα για 90 sec. Διακόπτεται η λειτουργία του αναμκτήρα για 15 sec, κατά τη διάρκεια των οποίων ξύνεται η πάστα, που έχει κολλήσει έξω από τη ζώνη αναμίξεως και επαναφέρεται στο μίγμα. Η ανάμιξη συνεχίζεται για άλλα 90 sec με υψηλή πλέον ταχύτητα.

5.3. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΕΡΟΥ ΚΑΝΟΝΙΚΗΣ ΠΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥ ΠΗΞΕΩΣ

5.3.1. Νερό κανονικής πλαστικότητας

Η μέθοδος του προσδιορισμού του νερού για την επίτευξη κανονικής πλαστικότητας σύμφωνα με το πρότυπο EN 196.3, καθορίζει τον τρόπο προσδιορισμού της ποσότητας νερού για την κατασκευή πολτού κανονικής συνεκτικότητας, η οποία χρησιμοποιείται για τις δοκιμές του προσδιορισμού χρόνου πήξης και της σταθερότητας όγκου.

Έτσι αμέσως μετά τη διαδικασία της παραγράφου 5.2, ο τεφροπολτός μεταφέρεται στη κολουροκωνική μήτρα της οποίας η πλάκα στήριξης έχει λιπανθεί και γεμίζεται καλά. Αφαιρείται το περίσσειμα με μυστρί, με τρόπο τέτοιο ώστε να επιτευχθεί λεία επιφάνεια. Ρυθμίζεται πριν από τη δοκιμή η συσκευή Vicat (εικόνα 5.1) με το έμβολο χαμηλωμένο ώστε να ακουμπάει στη πλάκα στήριξης και ρυθμίζεται ο δείκτης να δείχνει μηδέν. Εν συνεχεία η μήτρα τοποθετείται κάτω από το έμβολο και προσαρμόζουμε το έμβολο στο ύψος της επιφάνειας της πάστας και το ακινητοποιούμε. Εφόσον έχουν περάσει περίπου 5 λεπτά από το χρόνο μηδέν της προηγούμενης παραγράφου αφήνεται το έμβολο να διεισδύσει στον πολτό υπό την επίδραση μόνο του βάρους του (300 gr.), δηλαδή χωρίς αρχική ταχύτητα. Διαβάζεται και καταγράφεται η ένδειξη της κλίμακας αφού σταματήσει η διείσδυση, ή μετά από παρέλευση χρόνου 30 sec από την πτώση του εμβόλου, όποιο από τα δύο συμβεί πρώτα. Καταγράφεται επίσης και το νερό που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή του πολτού εκφρασμένο ως ποσοστό επί της μάζας της τέφρας. Κανονική συνεκτικότητα έχουμε για απόσταση μεταξύ εμβόλου και πλάκας στηρίξεως 6 ± 1 mm. Με τον τρόπο αυτό επαναλαμβάνονται δοκιμές με πολτούς που περιέχουν διαφορετικά ποσοστά νερού έως ότου βρεθεί κάποιο που να δίδει τη προαναφερθείσα απόσταση.

Τέτοιου είδους δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για τεφροπολτούς, καθώς και για μίγματα τσιμέντου – τέφρας σε αναλογία 50-50. Το τσιμέντο που

χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή τέτοιων μιγμάτων είναι τύπου I45 και πρόκειται για ένα υψηλής καθαρότητας τσιμέντο, δίχως πρόσθετα.

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με αυτό τον τρόπο παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1: *Νερό(%), κανονικής πλαστικότητας.*

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
<i>Τεφροπολτοί</i>	34.2	39.0	31.0
<i>Μίγματα 50-50 με I45</i>	30.2	32.6	27.6
<i>I45</i>	26.4		

Παρατηρούμε ότι, οι τεφροπολτοί απαιτούν περισσότερο νερό από τα μίγματα τέφρας –τσιμέντου, για την επίτευξη κανονικής πλαστικότητας και αυτά με τη σειρά τους ακόμη λιγότερο από τους πολτούς τσιμέντου I45.

Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί με την άποψη ότι οι κόκκοι του άκαυστου άνθρακα, που περιέχει η Ι.Τ.Π. λόγω της πορώδους δομής τους συγκρατούν επιπλέον νερό από αυτό που πραγματικά απαιτείται. (Στη περίπτωση που θα είχαμε λειοτριβήσει το υλικό τότε οι κόκκοι του άνθρακα θα είχαν “σπάσει” και το πορώδες θα είχε καταστραφεί με αποτέλεσμα να απαιτείται λιγότερο νερό).

Από τα τρία δείγματα αυτό που απαιτεί περισσότερο νερό είναι εκείνο της Ι.Τ.Π. No.2 και όπου μετέχει αυτό το δείγμα χρειάζεται περισσότερο νερό. Τα διεθνή βιβλιογραφικά δεδομένα συνδέουν την πλαστικότητα των τεφροπολτών με τη κοκκομετρία της ιπτάμενης τέφρας, έτσι οι Haque, Langan και Ward (M.N. Haque, et al, 1984) αναφέρουν ότι όσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του διερχόμενου του κόσκινου των 45μm τόσο λιγότερο νερό απαιτείται για την επίτευξη κανονικής πλαστικότητας. Στη δική μας περίπτωση όμως, φαίνεται να μην ισχύει αυτό. Ενδεχομένως άλλοι παράγοντες όπως περιεκτικότητα σε άκαυστο άνθρακα, καθώς και η

επεξεργασία που υπέστησαν τα δείγματα στη μονάδα της Δ.Ε.Η. να επηρεάζουν αυτά τα αποτελέσματα

5.3.2. Χρόνος πήξης

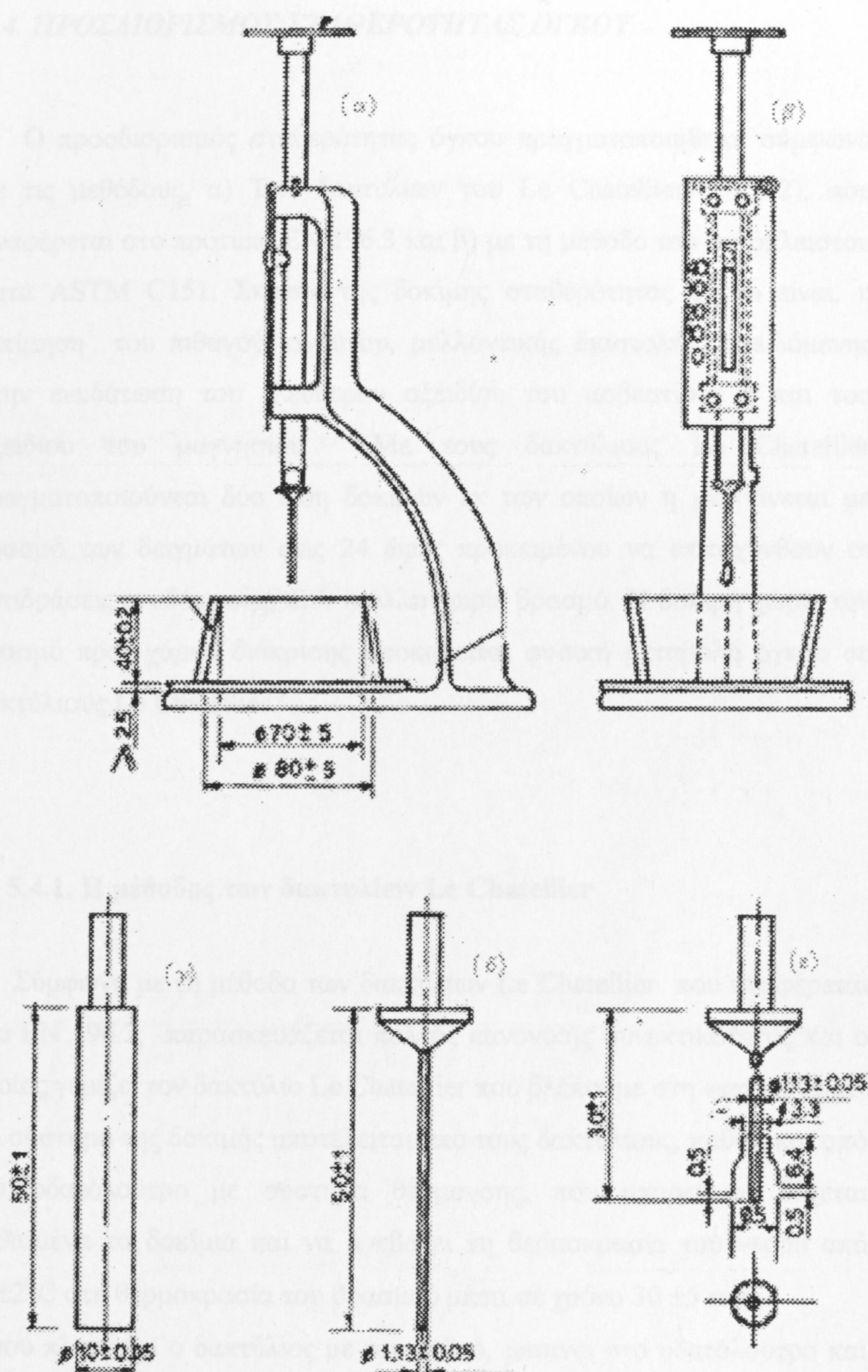
Ο προσδιορισμός του χρόνου πήξης γίνεται επίσης με τη χρήση της συσκευής Vicat (εικ.5.1) και σύμφωνα με το πρότυπο EN 196.3. Αφαιρείται το έμβολο και αντικαθίσταται από βελόνα ενώ η δοκιμή τώρα πραγματοποιείται στον υγρό θάλαμο. Ακολουθεί, η ίδια διαδικασία με το προσδιορισμό του νερού κανονικής πλαστικότητας, μόνο που σε αυτή τη περίπτωση, η δοκιμή διείσδυσης πραγματοποιείται αρκετές φορές στο ίδιο δοκίμιο σε κατάλληλες θέσεις που απέχουν 10 mm από το χείλος του καλουπιού και σε κατάλληλα χρονικά διαστήματα των 5 min. Καταγράφεται ο χρόνος, που μετρήθηκε από το χρόνο μηδέν, μέχρι τη στιγμή που η απόσταση βελόνας και πλάκας στηρίξεως να είναι 4 ± 1 mm ως ο χρόνος αρχής της πήξης με προσέγγιση 5 min. Ο χρόνος τέλους της πήξης, προσδιορίζεται με την ίδια περίπου διαδικασία, με μόνη διαφορά ότι οι δοκιμές πραγματοποιούνται στη πλευρά που πριν ήταν σε επαφή με τη πλάκα στήριξης, εφόσον έχουμε αναποδογυρίσει το δοκίμιο. Το τέλος της πήξης επέρχεται τη στιγμή που η βελόνα βυθίζεται μόνο 0.5 mm στο δοκίμιο. Δοκιμές πραγματοποιήθηκαν όπως και στη προηγούμενη παράγραφο σε τεφροπολτούς σε τσιμέντο I45 καθώς και σε μίγματα τέφρας -I45, με αναλογία τέφρα/τσιμέντο = 1:1 (μίγματα 50-50). Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με τον τρόπο αυτό παρουσιάζονται στον πίνακα 5.2.

Από τα δεδομένα του πίνακα 5.2 παρατηρούμε ότι το τσιμέντο I45 παρουσιάζεται ως ταχύπηκτο, αφού η αρχή του χρόνου πήξης προσδιορίστηκε στα 115 min. και το τέλος στα 135 min. με διάρκεια πήξης 20 min. Από τα μίγματα, αυτό που περιέχει την Ι.Τ.Π. Νο.2 έχει διάρκεια πήξης 20 min. ενώ ως πιο ταχύπηκτο φαίνεται το μίγμα της Νο.3. Άλλωστε η Νο.3 και στους τεφροπολτούς δίδει τους μικρότερους χρόνους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2: Χρόνοι αρχής και τέλους πήξης (σε min).

	Min	No.1	No.2	No.3
<i>Τεφροπολτοί</i>	Αρχή	245	195	95
	Τέλος	290	325	175
<i>Μίγματα 50-50 με I45</i>	Αρχή	130	180	115
	Τέλος	160	200	140
<i>I45</i>	Αρχή 115 Τέλος 135			

Αν συνδυάσουμε τα δεδομένα των δύο πινάκων θα δούμε ότι οι πολτοί που απαιτούν λιγότερο νερό για την επίτευξη κανονικής πλαστικότητας έχουν και τους μικρότερους χρόνους πήξης. Έτσι, για παράδειγμα, βλέπουμε ότι στους πολτούς που μετέχει η No.2 απαιτεί το περισσότερο νερό (39% για τεφροπολτούς και 32.6% για μίγματα) για να έχει κανονική πλαστικότητα και αντίστοιχα στους χρόνους πήξης έχει τους μεγαλύτερους.



(α): Πλάγια όψη με το καλούπι σε όρθια θέση για το προσδιορισμό της αρχής πήξης.
 (β): Εμπρόσθια όψη με το καλούπι αναποδογυρισμένο για το προσδιορισμό του τέλους της πήξης.
 (γ): Εμβολο κανονικής συνεκτικότητας.
 (δ): Βελόνα αρχής πήξης.
 (ε): Βελόνα με προσάρτημα για το προσδιορισμό του τέλους πήξης.
ΕΙΚΟΝΑ 5.1: Η συσκευή VICAT και τα εξαρτήματά της (EN 196.3).

5.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΟΓΚΟΥ

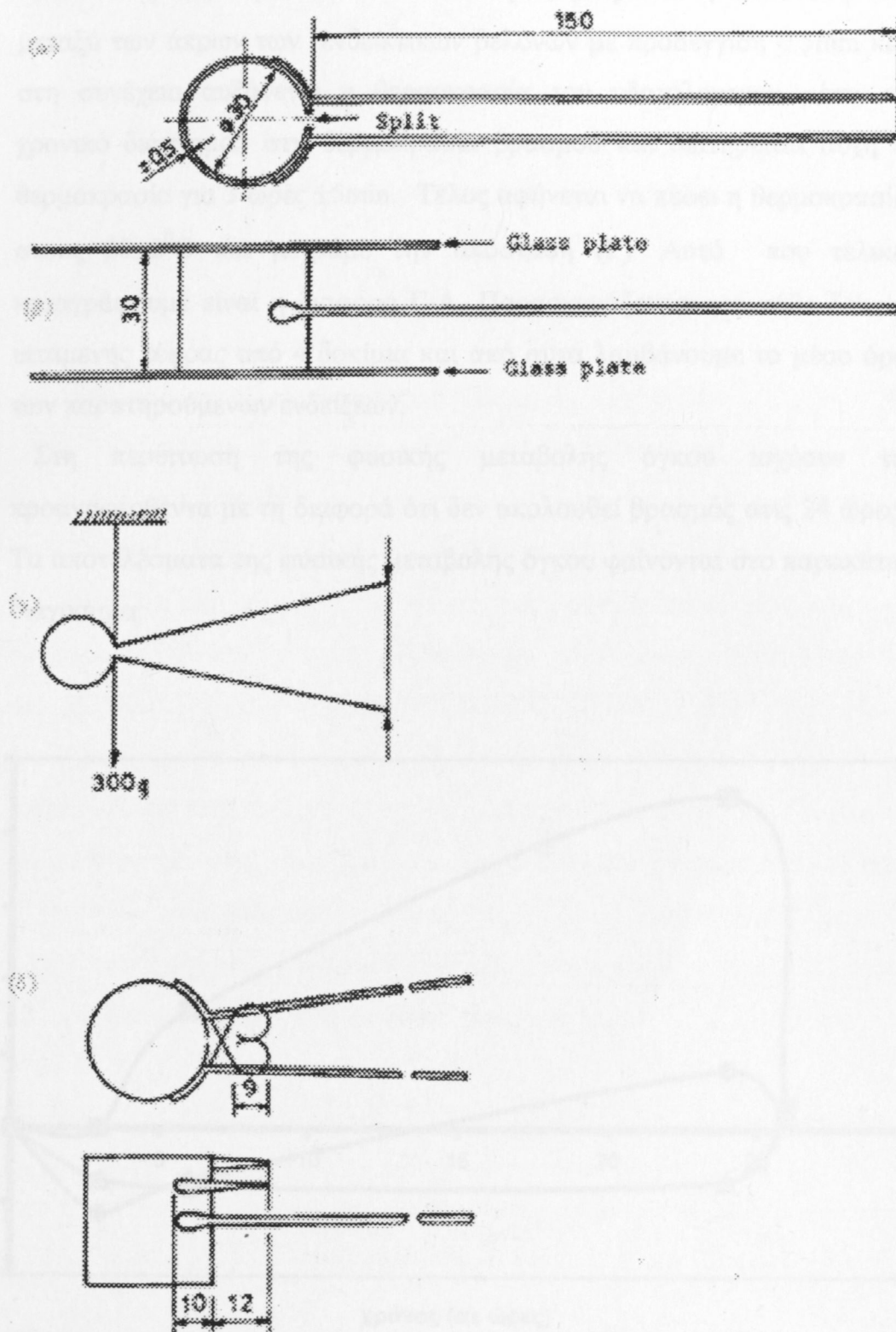
Ο προσδιορισμός σταθερότητας όγκου πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις μεθόδους, α) Των δακτυλίων του Le Chatellier (εικ.5.2), που αναφέρεται στο πρότυπο EN 196.3 και β) με τη μέθοδο του αυτόκλειστου κατά ASTM C151. Σκοπός της δοκιμής σταθερότητας όγκου είναι, η εκτίμηση του πιθανού κινδύνου, μελλοντικής διαστολής, οφειλόμενης στην ενυδάτωση του ελεύθερου οξειδίου του ασβεστίου* ή και του οξειδίου του μαγνησίου. Με τους δακτύλιους Le Chatellier πραγματοποιούνται δύο είδη δοκιμών εκ των οποίων η μία γίνεται με βρασμό των δειγμάτων στις 24 ώρες προκειμένου να επιταχυνθούν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης, ενώ η άλλη χωρίς βρασμό. Η δοκιμή χωρίς τον βρασμό προς χάρην διάκρισης αποκαλείται φυσική μεταβολή όγκου σε δακτύλιους Le Chatellier.

5.4.1. Η μέθοδος των δακτυλίων Le Chatellier

Σύμφωνα με τη μέθοδο των δακτυλίων Le Chatellier που αναφέρεται στο EN 196.3, παρασκευάζεται πολτός κανονικής συνεκτικότητας και ο οποίος γεμίζει τον δακτύλιο Le Chatellier που βλέπουμε στη φωτογραφία. Το σύστημα της δοκιμής αποτελείται από τους δακτυλίους, καθώς και από ένα υδατόλουτρο με σύστημα θέρμανσης, που μπορεί να δέχεται βυθισμένα τα δοκίμια και να ανεβάζει τη θερμοκρασία του νερού από $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ στη θερμοκρασία του βρασμού μέσα σε χρόνο 30 ± 5 min.

Αφού πληρωθεί ο δακτύλιος με τον πολτό, μπαίνει στο υδατόλουτρο και όλο μαζί το σύστημα στον υγρό θάλαμο, όπου εκεί παραμένει σε θερμοκρασία $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ για 24 ± 5 ώρες (στη περίπτωση της φυσικής μεταβολής όγκου η συντήρηση γίνεται αποκλειστικά στον υγρό θάλαμο).

*ως ελεύθερο CaO νοείται εκείνο το οποίο δεν είναι δεσμευμένο υπό μορφή πυριτικού διασβεστίου κ.λ.π. στις φάσεις.

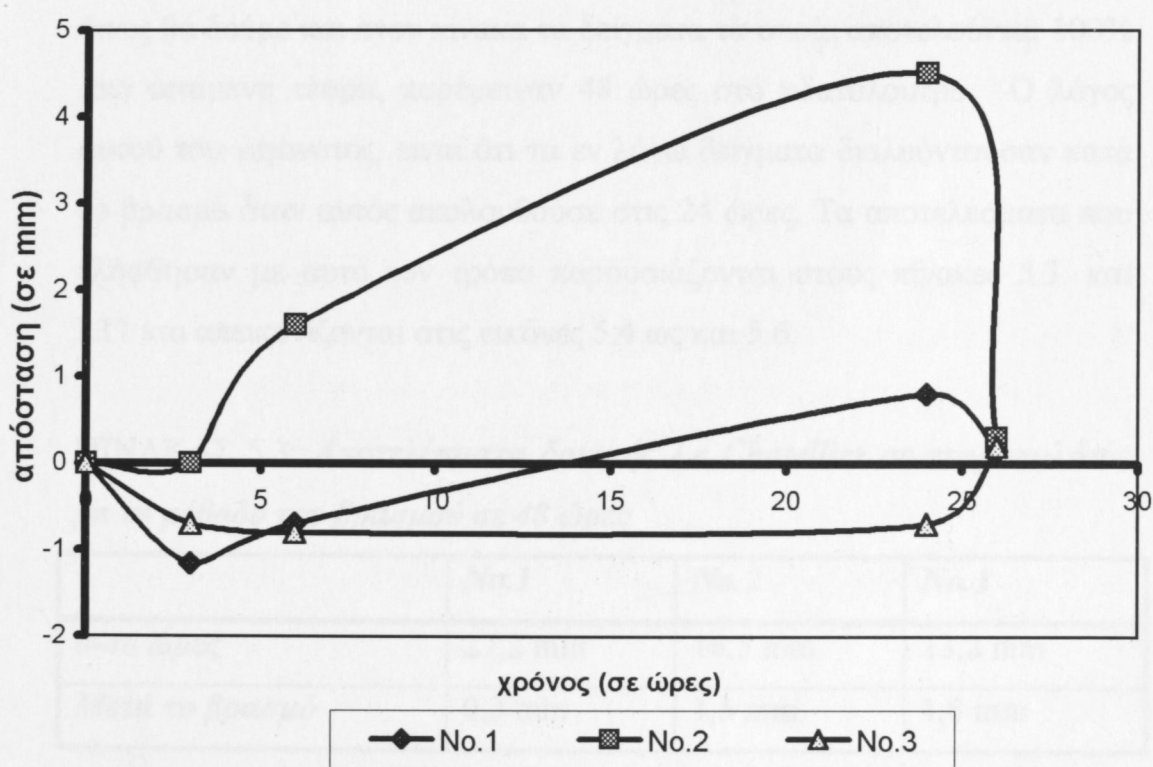


- (α): Σχισμή
 (β): Γυάλινη πλάκα.
 (γ): Διάταξη της δοκιμής ελαστικότητας.
 (δ): Βρόγχοι για την διευκόλυνση του ξεκαλουπώματος.

EIKONA 5.2: Σχηματική παράσταση των δακτολίων Le Chatellier για τον προσδιορισμό της σταθερότητας όγκου των τσιμέντων. (EN 196.3)

Στο τέλος της περιόδου των 24 ± 5 ωρών μετρίεται η απόσταση (Α) μεταξύ των άκρων των ενδεικτικών βελονών με προσέγγιση 0.5mm και στη συνέχεια αυξάνεται η θερμοκρασία του υδατόλουτρου μέσα σε χρονικό διάστημα στη θερμοκρασία βρασμού και διατηρείται αυτή η θερμοκρασία για 3 ώρες ± 5 min. Τέλος αφήνεται να πέσει η θερμοκρασία στους $20 \pm 2^\circ\text{C}$ και μετράμε την απόσταση (Γ). Αυτό που τελικά καταγράφουμε είναι η διαφορά Γ-Α. Παρασκευάζονται για κάθε δείγμα ιπτάμενης τέφρας από 4 δοκίμια και από αυτά λαμβάνουμε το μέσο όρο των παρατηρούμενων ενδείξεων.

Στη περίπτωση της φυσικής μεταβολής όγκου ισχύουν τα προαναφερθέντα με τη διαφορά ότι δεν ακολουθεί βρασμός στις 24 ώρες. Τα αποτελέσματα της φυσικής μεταβολής όγκου φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα:



ΕΙΚΟΝΑ 5.3: Φυσική μεταβολή όγκου τεφροπολτών σε δακτύλιους *Le Chatellier*

Όπως μπορούμε να δούμε από το διάγραμμα της εικόνας 5.3 τα δείγματα υφίστανται συρρίκνωση η οποία αποκτά τη μέγιστη τιμή της στις 24

ώρες, ενώ μετά την έλευση των 24 ωρών και τα τρία δείγματα αντιστρέφουν τη πτωτική πορεία προς ανάκτηση του χαμένου όγκου τους με αποτέλεσμα να σταθεροποιηθούν σε τιμές λίγο μεγαλύτερες από αυτές που είχαν στις 3 πρώτες ώρες. Εξαίρεση αποτελεί η Ι.Τ.Π. Νο.3 η οποία ενώ στις 72 ώρες έχει φθάσει στη τιμή που είχε στις 3 ώρες, αρχίζει πάλι τη συρρίκνωση. Όμως ας δούμε και τα αποτελέσματα των υπολοίπων μεθόδων προκειμένου να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα για τα φαινόμενα μεταβολής όγκου.

Προκειμένου να διαπιστώσουμε τη μεταβολή όγκου σε μεταγενέστερες ηλικίες, ακολουθούμε τη παρακάτω τεχνική, με τους δακτύλιους Le Chatellier, επιτυγχάνοντας επιτάχυνση των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Παρασκευάζουμε 4 δείγματα για κάθε τέφρα τα οποία προορίζονται για βρασμό, όπου με το βρασμό επιτυγχάνουμε την επιτάχυνση των αντιδράσεων ενυδάτωσης. Τα δείγματα τοποθετούνται στο υδατόλουτρο και στη συνέχεια μετά από 24 ώρες τα βράζουμε. Όμως όπως θα δούμε και στον πίνακα τα δείγματα τα οποία αποτελούνται 100% από ιπτάμενη τέφρα, παρέμειναν 48 ώρες στο υδατόλουτρο. Ο λόγος αυτού του γεγονότος, είναι ότι τα εν λόγω δείγματα διαλυόντουσαν κατά το βρασμό όταν αυτός ακολουθούσε στις 24 ώρες. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με αυτό τον τρόπο παρουσιάζονται στους πίνακες 5.3. και Ι.11 και απεικονίζονται στις εικόνες 5.4 ως και 5.6.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3: Αποτελέσματα δοκιμής Le Chatellier σε τεφροπολτούς με τη μέθοδο του βρασμού σε 48 ώρες

	No.1	No.2	No.3
0-48 ώρες	27,2 mm	16,5 mm	13,2 mm
Μετά το βρασμό	0,3 mm	1,5 mm	1,8 mm

Στον πίνακα 5.3 βλέπουμε τη μεταβολή όγκου σε δείγματα τεφροπολτών τα οποία για 48 ώρες συντηρήθηκαν στο νερό και μετά εβράσθησαν προκειμένου να επιταχύνουμε τις αντιδράσεις ενυδάτωσης.

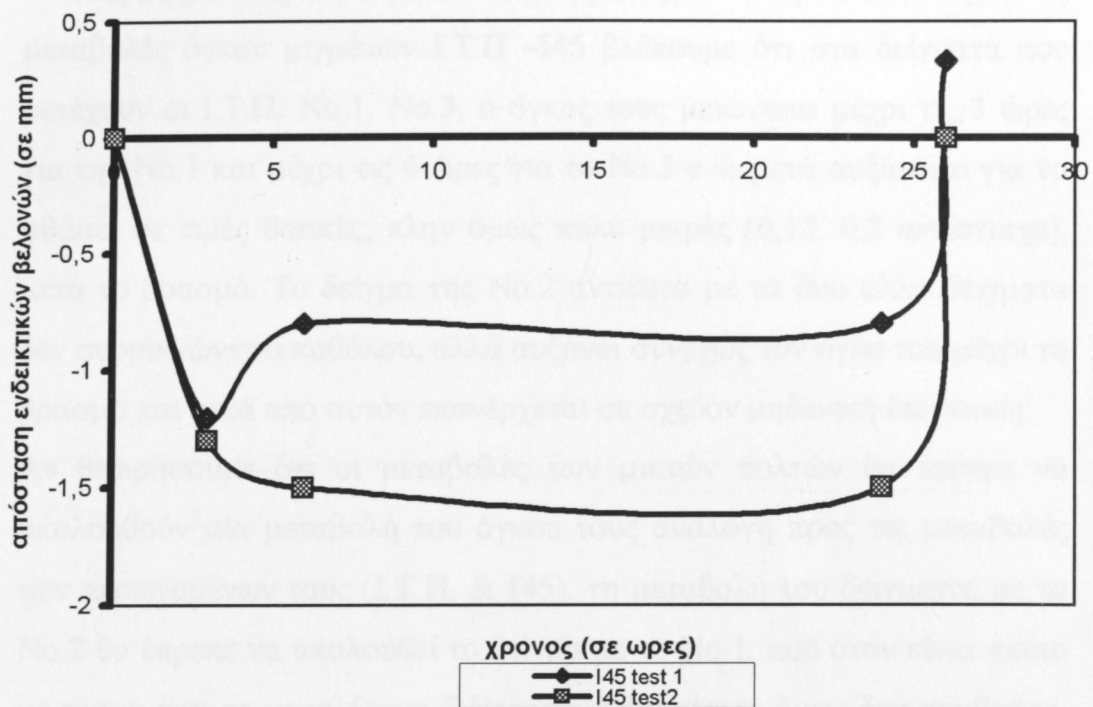
Αξιολογώντας τον πίνακα 5.3. παρατηρούμε ότι τα δείγματα αυξάνουν τον όγκο τους μέχρι τις 48 ώρες, χρόνος κατά τον οποίο παραμένουν στο νερό, ενώ μετά τον βρασμό τείνουν να επανέλθουν στον αρχικό τους όγκο και τελικά σταθεροποιούνται σε τιμές που δηλώνουν αύξηση όγκου. Από τα τρία δείγματα, το No.1 παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αυξομείωση φθάνοντας σε μία μέγιστη τιμή αύξησης όγκου (εκφρασμένης ως χλιστομετρική διαφορά απόστασης ενδεικτικών βελονών πριν και μετά τη δοκιμή) σε 27,2 mm και καταλήγοντας στη τιμή 0,3 mm. Το No.2 έχει μικρότερο εύρος μεταβολής, ενώ ακόμη πιο ομαλή πορεία ακολουθεί το No.3. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που προέκυψαν με εφαρμογή της μεθόδου Le Chatellier σε συνθήκες φυσικής διόγκωσης.

Για το τσιμέντο I45 πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές όπου στη μία είχαμε αρχικά συντήρηση στον υγρό θάλαμο (test1) και μετά βρασμό, ενώ στη δεύτερη έγινε συντήρηση στο νερό (RH 98%) και μετά βρασμός (test2).

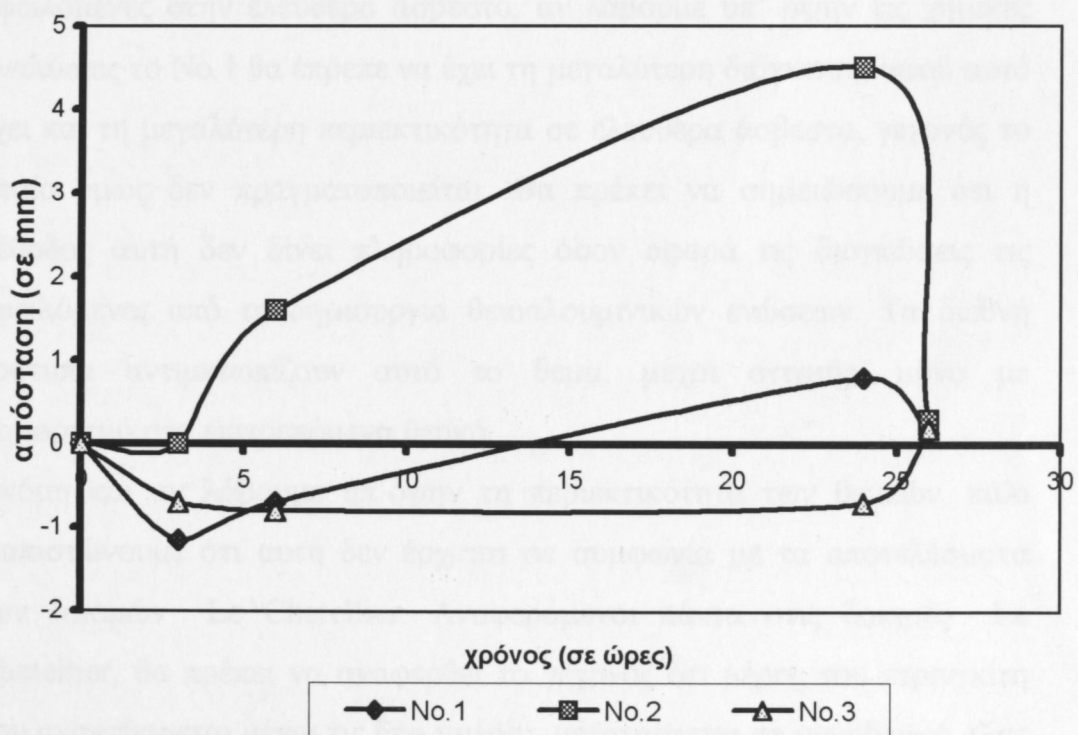
Οι μετρήσεις αυτών των δοκιμών είναι στον I.11 του παραρτήματος, ενώ απεικονίζονται στην εικόνα 5.4. Τα δείγματα του τσιμέντου I45 παρουσιάζουν μικρή μείωση του όγκου τους μέχρι του βρασμού τους και στις δύο περιπτώσεις συντήρησης, ενώ μετά το βρασμό σταθεροποιούνται σε σχεδόν μηδενική αλλαγή όγκου. Συγκεκριμένα στη μέθοδο όπου η συντήρηση γίνεται στο υγρό θάλαμο (test 2) η διαφορά όγκου πριν και μετά τη δοκιμασία είναι ακριβώς μηδέν ενώ όταν η συντήρηση είναι στο νερό είναι λίγο παραπάνω από το μηδέν, στη τιμή 0,33 mm.

Παρατηρώντας το διάγραμμα της εικόνας 5.4. βλέπουμε ότι από τις 6 ως τις 24 ώρες ο όγκος τους παραμένει αμετάβλητος. Επίσης κατά τη συντήρηση στο νερό (test 1), μέχρι τις 3 ώρες ο όγκος μειώνεται ενώ μετά το πέρας των τριών ωρών αρχίζει ανοδική πορεία σε αντίθεση με το test 2 όπου ο όγκος μειώνεται συνεχώς μέχρι το βρασμό.

Για τα μίγματα τέφρας –τσιμέντου I45 τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στο διάγραμμα της εικόνας 5.5.



ΕΙΚΟΝΑ 5.4: Μεταβολή όγκου πολτών τσιμέντου I45 σε δακτύλιους Le Chatellier με τη μέθοδο του βρασμού. (Soundness Le Chatellier)



ΕΙΚΟΝΑ 5.5: Μεταβολή όγκου των μιγμάτων I45-I.T.Π σε δακτύλιους Le Chatellier με τη μέθοδο του βρασμού. (Soundness Le Chatellier)

Παρατηρώντας τώρα και το διάγραμμα της εικόνας 5.5 που δείχνει τις μεταβολές όγκου μιγμάτων Ι.Τ.Π –I45 βλέπουμε ότι στα δείγματα που μετέχουν οι Ι.Τ.Π. Νο.1, Νο.3, ο όγκος τους μειώνεται μέχρι τις 3 ώρες για την Νο.1 και μέχρι τις 6 ώρες για το Νο.3 ενώ μετά αυξάνεται για να φθάσει σε τιμές θετικές, πλην όμως πολύ μικρές (0,15, 0,2 αντίστοιχα), μετά το βρασμό. Το δείγμα της Νο.2 αντίθετα με τα δυο άλλα δείγματα δεν συρρικνώνεται καθόλου, αλλά αυξάνει συνεχώς τον όγκο του μέχρι το βρασμό και μετά από αυτόν επανέρχεται σε σχεδόν μηδενική διόγκωση.

Αν θεωρήσουμε ότι οι μεταβολές των μικτών πολτών θα έπρεπε να ακολουθούν μία μεταβολή του όγκου τους ανάλογη προς τις μεταβολές των περιεχομένων τους (Ι.Τ.Π. & I45), τη μεταβολή του δείγματος με το Νο.2 θα έπρεπε να ακολουθεί το δείγμα με το Νο.1, που όταν είναι σκέτο με τέφρα έχει τη μεγαλύτερη διόγκωση. Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει, άρα υποθέτουμε ότι οι αντιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στα μίγματα είναι αυτές που καθορίζουν τις μεταβολές και αυτές επηρεάζονται από την χημική και ορυκτολογική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών.

Δεδομένου ότι η μέθοδος Le Chatellier δίδει τις μεταβολές όγκου τις οφειλόμενες στην ελευθέρα άσβεστο, αν λάβουμε υπ' όψη τις χημικές αναλύσεις το Νο.1 θα έπρεπε να έχει τη μεγαλύτερη διόγκωση, αφού αυτό έχει και τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ελευθέρα άσβεστο, γεγονός το οποίο όμως δεν πραγματοποιείται. Θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η μέθοδος αυτή δεν δίνει πληροφορίες όσον αφορά τις διογκώσεις τις οφειλόμενες από τη δημιουργία θειοαλουμινικών ενώσεων. Τα διεθνή πρότυπα αντιμετωπίζουν αυτό το θέμα, μέχρι στιγμής, μόνο με περιορισμό στα επιτρεπόμενα θειικά.

Ακόμη και αν λάβουμε υπ' όψη τη περιεκτικότητα των θεικών, πάλι διαπιστώνουμε ότι αυτή δεν έρχεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα των δοκιμών Le Chatellier. Αναφερόμενοι πάντα στις δοκιμές Le Chatellier, θα πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι μέρος του ετρινγκίτη που αναπτύσσεται μέχρι τις δύο ημέρες, μετατρέπεται σε μονοθειϊκό άλας μετά το βρασμό λόγω αστάθειας του ετρινγκίτη σε υψηλές θερμοκρασίες (Ζ. Τσιμπούκη 1997). Άρα λοιπόν συμπεραίνουμε ότι, κατά τη δοκιμή Le

Chatellier η ενυδάτωση δεν εξελίσσεται όπως θα εξελίσσετο σε φυσική συντήρηση, κατά την οποία αφ' ενός οι αντιδράσεις θα προχωρούσαν περισσότερο, αφ' ετέρου τα προϊόντα θα ήταν διαφορετικά.

Παράδοξα είναι τα αποτελέσματα των δοκιμών Le Chatellier της περίπτωσης όπου είχαμε φυσική συντήρηση στον υγρό θάλαμο, χωρίς βρασμό και έδειξαν συρρίκνωση, αντίθετα με τη συντήρηση στο νερό και βρασμό που έδειξαν διόγκωση, ειδικά κατά το στάδιο παραμονής των στο νερό. Προφανώς με τη παραμονή στο νερό έχουμε καλλίτερη και ίσως πλήρη ενυδάτωση των δειγμάτων, αφού τους παρέχεται όλο το απαιτούμενο νερό.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το είδος συντήρησης επηρεάζει άμεσα το μηχανισμό ενυδάτωσης και τα προϊόντα που προκύπτουν από αυτήν. Όσον αφορά τη μέθοδο Le Chatellier, αυτή φαίνεται να μη δίδει αποτελέσματα ικανοποιητικά για την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, η οποία αποτελεί σύστημα διαφορετικό από τις αντίστοιχες πυριτικές και ασβεστιτικές Ευρωπαϊκές τις οποίες προδιαγράφει ως πρόσθετα σκυροδέματος το πρότυπο EN 450.

5.4.2. Η μέθοδος του αυτόκλειστου

Ο προσδιορισμός της διόγκωσης με τη μέθοδο του αυτόκλειστου βασίζεται στη μέτρηση της μεταβολής που γίνεται στο μήκος του δοκιμίου υπό την επίδραση των υδροθερμικών συνθηκών που επικρατούν στο εσωτερικό της συσκευής του αυτόκλειστου. Στόχος και αυτής της δοκιμής είναι η αποκόμιση ενδείξεων δυναμικής διόγκωσης σε μεταγενέστερες ηλικίες (potential delayed expansion), προκαλούμενη από την ενυδάτωση των CaO ή MgO ή από τα δύο. Το αυτόκλειστο αποτελείται από ένα δοχείο, ανθεκτικό σε συνθήκες υψηλών υδροθερμικών πιέσεων, (πρέπει να αντέχει σε υδροθερμική πίεση 600

psi) και είναι εφοδιασμένο με βαλβίδα ασφαλείας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε αυτή τη δοκιμή είναι η εξής:

Παρασκευάζουμε πολτό αποτελούμενο από 650 gr. τέφρα και νερό τόσο όσο χρειάζεται για να έχουμε κανονική πλαστικότητα. Αμέσως μετά τη παρασκευή του ο πολτός τοποθετείται στον υγρό θάλαμο για 24 ώρες έτσι ώστε να γίνουν οι πρώτες αντιδράσεις ενυδάτωσης. Μετά τη παρέλευση των 24 ωρών τοποθετούμε το δείγμα στο αυτόκλειστο και προσέχουμε το νερό του αυτόκλειστου να είναι περίπου το 10% του όγκου του, έτσι ώστε να διατηρούνται οι συνθήκες ατμού κατά τη διαδικασία του πειράματος. Στη συνέχεια κλείνουμε τις βαλβίδες και το καπάκι και ανοίγουμε τις αντιστάσεις με στόχο να επιτύχουμε πίεση 300 psi. στο χώρο της συσκευής, μέσα σε χρόνο 45 με 75 λεπτών.

Διατηρούμε για 3 ώρες αυτές τις συνθήκες, κατόπιν κλείνουμε τις αντιστάσεις και ψύχουμε το αυτόκλειστο με ρυθμό τέτοιο ώστε σε μισή ώρα να πέσει η πίεση στα 10 psi. Μόλις φθάσει σε αυτή τη τιμή η πίεση, ανοίγουμε το αυτόκλειστο και τοποθετούμε το δείγμα σε βραστό νερό ενώ αμέσως αρχίζουμε τη διαδικασία ψύξεως του νερού με στόχο την επίτευξη θερμοκρασίας 23°C σε 15 min. Τέλος αφήνουμε σε αυτή τη θερμοκρασία το δείγμα για ακόμη 15 min και στη συνέχεια λαμβάνουμε τις μετρήσεις. Υπολογίζουμε τη διαφορά στο μήκος του δοκιμίου πριν και μετά το αυτόκλειστο ως % ποσοστό του αρχικού μήκους του δοκιμίου.

Έτσι τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτή τη διαδικασία παρουσιάζονται στον πίνακα 5.4

Παρατηρούμε ότι η δοκιμή αυτή έδωσε πολύ χαμηλές τιμές επιμήκυνσης. Σύμφωνα με τον πίνακα το τσιμέντο I45 και η τέφρα No.3 έχουν τη μεγαλύτερη επιμήκυνση και ακολουθούν η τέφρα 1 και 2, γεγονός το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τις χημικές αναλύσεις αφού η I.T.Π. No.3 έχει το μεγαλύτερο άθροισμα $\text{CaO}+\text{MgO}$. Όμως ενώ θα περιμέναμε μία αντίστοιχη συμπεριφορά στα μίγματα τέφρας –τσιμέντου, θεωρώντας ως σταθερό παράγοντα τη μεταβολή του τσιμέντου, βλέπουμε ότι τη μεγαλύτερη μεταβολή παρουσιάζει το μίγμα της No.2. Επιπροσθέτως εκεί που θα περιμέναμε το μίγμα της No.3 τουλάχιστον να έχει μια μεταβολή

κοντά στο 0,16% (αφού και τα δύο συστατικά του μίγματος έχουν μεταβολή από μόνα τους 0,16%), αυτό μειώνει τη μεταβολή στο 0,084%. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το μίγμα της Νο.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4: Διόγκωση (%) των δειγμάτων με τη μέθοδο του αυτόκλειστου (*μέθοδος του μίγματος των δοκιμίων*)

Υλικό	No.1	No.2	No.3
Τέφρες : διόγκωση % Ξεκαλούπωμα στις 48h.	0.13	0.12	0.16
Μίγματα 50-50 με I45	0.071	0.140	0.084
Τσιμέντο I45	0.16		

Καταλήγουμε λοιπόν στο γεγονός, ότι κι αυτή η μέθοδος, όπως και οι προηγούμενες, δεν δίδει αποτελέσματα αξιόπιστα όσον αφορά την ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας. Τα υψηλά θειικά που περιέχει η ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, καθώς και ο τρόπος που αυτά συμπεριφέρονται σε σύστημα τσιμέντου –τέφρας δεν μπορούν οι προαναφερθείσες μέθοδοι να ανιχνεύσουν.

Διαπιστώνεται ότι συμβαίνει κάποιος παράγοντας να παίζει κρίσιμο ρόλο στο είδος και στο μέγεθος της μεταβολής όγκου που μπορεί να εμφανίσει μία τέφρα κατά την ενυδάτωσή της (Ζ. Τσιμπούκη 1997).

οριο μέτρηση 0,8%

5.5. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΟΓΚΟΥ ΜΕ ΤΑ ΟΡΙΑ ΠΟΥ ΘΕΤΟΥΝ ΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΠΡΟΤΥΠΑ

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα των δοκιμών που έγιναν σύμφωνα με τη δοκιμή Le Chatellier (EN 196.3) παρατηρούμε ότι είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια, αφού το πρότυπο EN 197.1 που ορίζει τις προδιαγραφές των τσιμέντων, θέτει ως περιορισμό για τη διόγκωση, μετρούμενη κατά EN 196.3, τα 10 mm.

Το πρότυπο ASTM C 618 που θέτει τις προδιαγραφές για τα πρόσθετα σκυροδέματος ορίζει δύο κατηγορίες τέφρας, την F και την C, με όριο θεικών το 5% και με απαίτηση ως προς τη σταθερότητα όγκου, η διόγκωση ή συρρίκνωση των πολτών να μην υπερβαίνει το 0,8%. Τα αποτελέσματα που λάβαμε εμείς κατά τη δοκιμή του αυτόκλειστου (ASTM C151) βρίσκονται σε αυτά τα όρια.

5.6. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Οι κρυσταλλικές φάσεις των ενυδατωμένων Ι.Τ.Π., προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια ακτινογραφίσεων που έγιναν στο περιθλασίμετρο ακτίνων -X του Ε.Κ.Ε.Τ. (μοντέλο RIGAKU D/MAX-III VC-3.0), σε 15 δείγματα των 3 ιπτάμενων τεφρών στις 6 ώρες, 1 ημέρα, 2 ημέρες, 7 ημέρες και 28 ημέρες. Επίσης έγινε ακτινογράφιση σε πάστες της ιπτάμενης τέφρας Νο.2 στο Πολυτεχνείο Κρήτης στο εργαστήριο Ορυκτολογίας, στις ηλικίες 2, 7 και 28 ημέρες, καθώς και 2 έτη.

Οι συνθήκες λειτουργίας του περιθλασιμέτρου στο Ε.Κ.Ε.Τ. ήταν οι εξής.

- λυχνία CuKα
- τάση λυχνίας 40 kv
- ένταση λυχνίας 30 mA
- ταχύτητα γωνιομέτρου 1°/min
- εύρος γωνιών 2θ=5-55

Οι πάστες γι' αυτή τη μελέτη παρασκευάστηκαν με λόγο νερού 0.3 (νερό/τέφρα=0.3). Η αντίστοιχη αναλογία για ένα OPC είναι συνήθως $w/c=0.5$. Οι τεφροπολτοί παρήχθησαν με την ίδια τεχνική που αναφέρθηκε και στη παράγραφο 5.2 και τοποθετήθηκαν σε υάλινους δοκιμαστικούς σωλήνες που αφέθησαν στον υγρό θάλαμο ($20\pm 2^{\circ}\text{C}$ και σχετική υγρασία 95%). Μετά το πέρας των 6 πρώτων ωρών πραγματοποιήθηκε θραύση των σωλήνων οπότε προέκυψαν πάστες σε κυλινδρική μορφή. Σε κάθε ηλικία που έπρεπε να μελετηθούν τα προϊόντα ενυδάτωσης, κοβόταν η απαραίτητη ποσότητα πάστας και η υπόλοιπη επέστρεφε στο λουτρό συντήρησης. Οι ακτινογραφήσεις έγιναν στις 6 ώρες, 1 ημέρα, 2 ημέρες, 7 ημέρες και 28 ημέρες μετά τη παρασκευή των παστών. Επειδή όμως η συσκευή δεν είναι πάντα διαθέσιμη στα συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, ακολουθείται η παρακάτω μέθοδος, του 'παγώματος' των αντιδράσεων ενυδάτωσης:

Τοποθετούμε το δείγμα σε δοχείο με μίγμα αιθέρα και ακετόνης για περίπου 5 λεπτά. Κάνουμε διήθηση σε κενό αέρος και εν συνεχεία τοποθετούμε το ίζημα σε κάψα και το οδηγούμε στο evaporator όπου εξατμίζεται ο αιθέρας και η ακετόνη. Το δείγμα παραμένει στο evaporator μέχρι να γίνει η ακτινογράφιση.

Οι πάστες που παρασκευάστηκαν στο Πολυτεχνείο Κρήτης ήταν και αυτές με λόγο νερού 0.3, είχαν όμως διαφορετικές συνθήκες συντήρησης. Τα δείγματα αυτά δε συντηρήθηκαν σε υγρό θάλαμο, αλλά σε συνθήκες δωματίου.

Τα ακτινογραφήματα που ελήφθησαν από την εξέταση των παραπάνω δειγμάτων παρουσιάζονται στις εικόνες II.9 έως και II.14 του παραρτήματος.

Συγκρίνοντας τα ακτινογραφήματα των ενυδατωμένων Ι.Τ. με τα αντίστοιχα των άνυδρων τεφρών παρατηρούμε τα παρακάτω:

Στις 6 ώρες έχει εμφανιστεί ο ετρινγκίτης που δεν υπήρχε στα ακτινογραφήματα των άνυδρων και με τη πρόοδο της ενυδάτωσης αυξάνουν οι εντάσεις των χαρακτηριστικών κορυφών του ετρινγκίτη, από τις 6 ώρες ως τις 28 ημέρες. Αντίθετα παρατηρείται μείωση των εντάσεων

των κορυφών του ανυδρίτη, ενώ στις κορυφές του πορτλαντίτη παρατηρείται μια ελαφρά μείωση των εντάσεών του. Και οι τρεις τέφρες παρουσιάζουν τις ίδιες μεταβολές στις εντάσεις των ακτινογραφημάτων τους. Ο πορτλαντίτης όπως μπορούμε να δούμε υπάρχει και στις άνυδρες τέφρες, το γεγονός αυτό όμως δικαιολογείται διότι οι εξεταζόμενες ιπτάμενες τέφρες έχουν υποστεί μια προενυδάτωση με σκοπό τη μείωση της ελευθέρως ασβέστου. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (S.Diamond, 1986), η πρώτη επαφή της τέφρας με το νερό προκαλεί σχηματισμό κρυστάλλων πορτλαντίτου και ακολουθεί ικανός σχηματισμός ετρινγκίτου που οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα του ανυδρίτη. Σύμφωνα με τις ίδιες πηγές, το κλάσμα της υαλώδους φάσεως ελευθερώνει πυριτία και αλουμίνα αργά –αργά και προκαλεί σχηματισμό CSH και ένυδρου γκελενίτου εις βάρος του πορτλαντίτου. Ακολουθώντας τα βιβλιογραφικά δεδομένα θα έπρεπε να αναζητήσουμε και το μονοθειικό άλας που είναι μια φάση υπεύθυνη κατά πολλούς ερευνητές (P.K. Mehta, 1988) για τις φθορές του σκυροδέματος. Στη περίπτωση των δικών μας τεφρών, δεν βρέθηκε μονοθειικό άλας και αυτό αιτιολογείται από το γεγονός, ότι το μονοθειικό άλας απαντάται μόνο αφού καταναλωθεί όλο το θειικό ασβέστιο κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του ετρινγκίτη και θα σχηματισθεί σε βάρος του τελευταίου. Έτσι όπως μπορούμε να δούμε από τα ακτινογραφήματα, εμείς έχουμε μέχρι και τις 28 ημέρες παρουσία ανυδρίτη, ο οποίος δεν καταναλώθηκε όλος κατά το σχηματισμό του ετρινγκίτη.

Σύμφωνα με ερευνητές (Berry et al, 1989) οι αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τα στάδια της ενυδάτωσης είναι οι παρακάτω:

- $6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{SO}_4^{=2} + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{CaSO}_4 + 3\text{CaOH}_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{M}_2\text{SO}_4 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O} + 6\text{M}^+ + 6\text{OH}^-$

όπου $\text{M} = \text{K} \text{ ή } \text{Na}$.

Κατά τη διάρκεια των 2 πρώτων ωρών αυξάνεται η συγκέντρωση των $\text{SO}_4^{=}$ που προέρχονται από τη διαλυτοποίηση του ανυδρίτη και των άλλων θεικών ενώσεων. Επειδή αυτές τις 2 πρώτες ώρες της ενυδάτωσης η συγκέντρωση των $\text{SO}_4^{=}$ είναι 50 φορές μεγαλύτερη των Ca^{2+} προκύπτει ότι τα K_2SO_4 και Na_2SO_4 προσφέρουν τα υπόλοιπα θειικά. Από τις 2 ως τις 5 ώρες υπάρχει σημαντική μείωση των $\text{SO}_4^{=}$ και συνεχίζει η μεγάλη μείωση μέχρι τη 1 ημέρα, αφού αυτά απορροφούνται από το σχηματισμό του ετρινγκίτη ενώ συνεχίζουν να μειώνονται με αργότερο ρυθμό μέχρι τις 28 ημέρες (από 3-28 ημέρες πολύ μικρός ρυθμός μείωσης). Σε αυτό το πρώιμο στάδιο ενυδάτωσης (μέχρι τις 5 ώρες) αυξάνεται πολύ η συγκέντρωση των OH^- σύμφωνα με τη 2^η αντίδραση.

Από τη παραπάνω θεωρία δικαιολογείται έντονη η αύξηση των εντάσεων των κορυφών του ετρινγκίτη μέχρι της 2 ημέρες και η αντίστοιχη μείωση του ανυδρίτη καθώς και η πολύ αργή μείωση του πορτλαντίτη.

Εξετάζοντας και τα ακτινογραφήματα που έγιναν σε πάστες τέφρας νο.2 στο Πολυτεχνείο Κρήτης έχουμε τα ακόλουθα:

Στις 2 ημέρες παρατηρούμε την εμφάνιση ετρινγκίτη, ενώ εξακολουθεί να υπάρχει ανυδρίτης, καθώς και πυριτικό διασβέστιο. Μέχρι τις 7 ημέρες δεν φαίνεται κάποια αξιόλογη μεταβολή. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (H.F.W.Taylor, 1964), οι μορφές του πυριτικού διασβεστίου αντιδρούν πολύ αργά και είναι ισχυρά υδραυλικά, σε αντίθεση με το πυριτικό τριασβέστιο και τα CA, που αντιδρούν ταχέως.

Ο γκελενίτης σε θερμοκρασία δωματίου είναι αδρανής, έτσι εξηγείται και το γεγονός ότι εξακολουθεί να φαίνεται στα ακτινογράφηματά μας ακόμη και μετά από τη πάροδο δυο ετών.

Από τις 2 και 7 ημέρες ως τα 2 χρόνια παρατηρείται εξαφάνιση του ανυδρίτη, καθώς και του ετρινγκίτη και εμφάνιση βασανίτη!

Η εξαφάνιση του ανυδρίτη μπορεί να ερμηνευτεί από την υπόθεση ότι αντέδρασε στο πέρασμα του χρόνου για να δώσει προϊόντα ενυδάτωσης, η εξαφάνιση όμως του ετρινγκίτη και η εμφάνιση βασανίτη είναι παράξενο. Ίσως ο πρωτογενής ετρινγκίτης ο οποίος σχηματίστηκε στο πρώτο στάδιο της ενυδάτωσης, υπέστη κάποια διάβρωση (ενδεχομένως διαβροχή) και

διαλύθηκε. Από τη διάλυσή του ιόντα ασβεστίου και SO_4^{2-} καταβυθίστηκαν μέσα από μικρορωγμές και μαζί με το νερό ενυδατώθηκαν και δημιούργησαν βασανίτη. Ίσως τα ιόντα αργιλίου να μη καταβυθίστηκαν και έτσι δεν υπήρχε η προσφορά των στο χώρο της αντίδρασης, οπότε σχηματίστηκε ο βασανίτης και όχι δευτερογενής ετρινγκίτης που θα μπορούσε να δημιουργηθεί.

6. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΤΕΦΡΟΚΟΝΙΑΜΑΤΑ

6.1. ΓΕΝΙΚΑ

Τα μίγματα τέφρας – άμμου – νερού χαρακτηρίζονται ως τεφροκονιάματα, σε αντιστοιχία με τα μίγματα τσιμέντου – άμμου – νερού, τα γνωστά τσιμεντοκονιάματα. Σε αυτού του είδους τα μίγματα, οι δοκιμές που πραγματοποιούνται έχουν περισσότερη πρακτική σημασία από αυτές των παστών, μιας και στις συνήθεις χρήσεις των προαναφερθέντων υλικών, τα μίγματα είναι κονιάματα και όχι πάστες. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι δοκιμές αντοχών και οι δοκιμές μεταβολής του όγκου που έγιναν στα τεφροκονιάματα.

Για τις δοκιμές των αντοχών κατασκευάστηκαν δοκίμια σύμφωνα με τους ελληνικούς κανονισμούς ΕΛΟΤ 196.1, όμως επειδή το συνδετικό υλικό είναι η ιπτάμενη τέφρα και αυτή είναι πιο λεπτόκοκκη από το τσιμέντο, έγιναν δοκιμές εξάπλωσης προκειμένου να βρεθεί το απαιτούμενο νερό για το μίγμα. Με τον ίδιο τρόπο κατασκευάστηκαν δοκίμια για τις μετρήσεις των μεταβολών όγκου.

6.2. ΔΟΚΙΜΕΣ ΕΞΑΠΛΩΣΗΣ

Οι δοκιμές εξάπλωσης μας δίνουν εμπειρικά ένα μέτρο της ρεολογικής συμπεριφοράς του υλικού. Συνήθως, με τον τρόπο αυτό προσδιορίζουμε την απαιτούμενη ποσότητα νερού, για την ενυδάτωση της σκόνης που πρόκειται να χρησιμοποιήσουμε. Η μέθοδος στηρίζεται στη μέτρηση της εξάπλωσης που προκαλείται από μία μορφοποιημένη από συγκεκριμένο καλούπι ποσότητα κονιάματος, όταν αυτή τοποθετηθεί επάνω σε ένα δίσκο τον οποίο μπορούμε να δονήσουμε με κατάλληλα χτυπήματα προκαλούμενα από τη βάση του. Αφού προκληθούν 15 χτυπήματα σε 15 δευτερόλεπτα το κονίαμα εξαπλώνεται και τότε μετράμε τη διάμετρό του. Για ένα τσιμέντο τύπου Portland που έχει δημιουργηθεί

με αναλογίες, 1 μέρος τσιμέντο, 3 μέρη πρότυπη άμμο και λόγο νερού προς τσιμέντο 0.5, συνήθης εξάπλωση είναι τα 110±5 mm. Για το λόγο αυτό, σε πολλές από τις δοκιμές που ακολουθούν, στόχος μας είναι ο προσδιορισμός εκείνης της ποσότητας νερού, που θα μας δίδει αυτή την εξάπλωση. Οι αναλογίες με τις οποίες έγιναν οι δοκιμές ήταν οι εξής: 225gr. Ι.Τ.+225gr τσιμέντου Ι45 +1350gr. άμμο+ 225gr. νερό για τα τεφροκονιάματα, και ανάλογα με την επιθυμούμενη εξάπλωση αλλάζουμε την αναλογία του νερού. Έτσι τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από αυτές τις δοκιμές παρουσιάζονται στον πίνακα 6.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1: Εξάπλωση κονιαμάτων (σε mm).

	No.1	No.2	No.3	I 45
Τεφροκονιάματα με W/C=0.5	85.0	71.0	82.5	
Μικτά κονιάματα 50-50 με W/C=0.5	86.5	72.0	83.0	
I 45				107.5

Παρατηρούμε ότι για τη συγκεκριμένη αναλογία νερού/ σκόνης, τη μεγαλύτερη εξάπλωση έχει το τσιμέντο Ι45. Η εξάπλωση αυτή είναι και η κανονική τιμή εξαπλώσεως, αφού σύμφωνα με τα πρότυπα κανονική τιμή εξαπλώσεως είναι η 110±5. Τα τεφροκονιάματα παρουσιάζουν τιμές εξαπλώσεως πολύ χαμηλές για λόγο νερού w/c=0,5 και αυτό σημαίνει πως απαιτείται επιπλέον νερό για την επίτευξη της κανονικής τιμής. Άλλωστε αυτό ήταν ένα γεγονός αναμενόμενο, αφού αν λάβουμε υπ’όψην τις δοκιμές νερού κανονικής πλαστικότητας που έγιναν στους τεφροπολτούς, οι τέφρες απαιτούσαν περισσότερο νερό από το τσιμέντο Ι45 για την επίτευξη κανονικής πλαστικότητας. Συνεπώς με την ίδια ποσότητα νερού εκείνο το υλικό που θα ‘ρέει’ καλλίτερα θα είναι το τσιμέντο. Επίσης παρατηρούμε συμφωνία δεδομένων μεταξύ αυτών των δοκιμών κανονικής πλαστικότητας και εξάπλωσης αφού η No.2 θέλει το περισσότερο νερό για την επίτευξη κανονικής πλαστικότητας και αντίστοιχα η No.2 για

συγκεκριμένη ποσότητα νερού έχει τη μικρότερη εξάπλωση. Την ανάλογη συμπεριφορά έχουν και τα υπόλοιπα δείγματα με την τέφρα No.3 να ακολουθεί μετά την No.2 και τέλος η No.1 να έχει την μεγαλύτερη εξάπλωση από τα τρία δείγματα. Ομοίως συμπεριφέρονται και τα μικτά τεφροκονιάματα που ακολουθούν τη συμπεριφορά των περιεχόμενων τεφρών τους.

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός, ότι τα μικτά τεφροκονιάματα 50-50 με I45, δεν πληρούν από ρεολογικής απόψεως τα διεθνή πρότυπα τα οποία επιβάλλουν εξάπλωση 110 ± 5 .

6.3. ΔΟΚΙΜΕΣ ΑΝΤΟΧΩΝ

Η μέθοδος περιλαμβάνει τον προσδιορισμό αντοχών σε θλίψη και προαιρετικώς σε κάμψη, πρισματικών δοκιμίων διαστάσεων $4 \times 4 \times 16$ cm. Τα δοκίμια αυτά κατασκευάστηκαν από 500 gr. σκόνης, 1350 gr. πρότυπης άμμου και νερό τόσο ώστε να έχουμε, είτε λόγο νερού / σκόνης 0.5 είτε εξάπλωση 110 ± 5 mm.

Η πρότυπη άμμος πρέπει να πληρεί τις προϋποθέσεις της άμμου αναφοράς CEN οι οποίες αναγράφονται στη παράγραφο 5.1.3 του ΕΛΟΤ EN 196.1 και ενδεικτικά αναφέρεται ότι είναι μια φυσική πυριτική άμμος αποτελούμενη από στρογγυλούς κόκκους με ποσοστό SiO_2 τουλάχιστο 98%. Η κοκκομετρία της φαίνεται στον πίνακα 6.2.

Η ανάμιξη των υλικών, γίνεται όπως και στη περίπτωση της παρασκευής των παστών με τον αναμικτήρα της παραγράφου 5.2, με μόνη διαφορά ότι εδώ η άμμος εισέρχεται στο μίγμα με σταθερό ρυθμό μετά τα πρώτα 30 δευτερόλεπτα ανάδευσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2: *Κοκκομετρία της πρότυπης άμμου CEN*

<i>Άνοιγμα βρόχων σε mm.</i>	<i>Αθροιστικό υπόλειμμα</i>
2.00	0
1.60	7±5
1.00	33±5
0.50	67±5
0.16	87±5
0.08	99±1

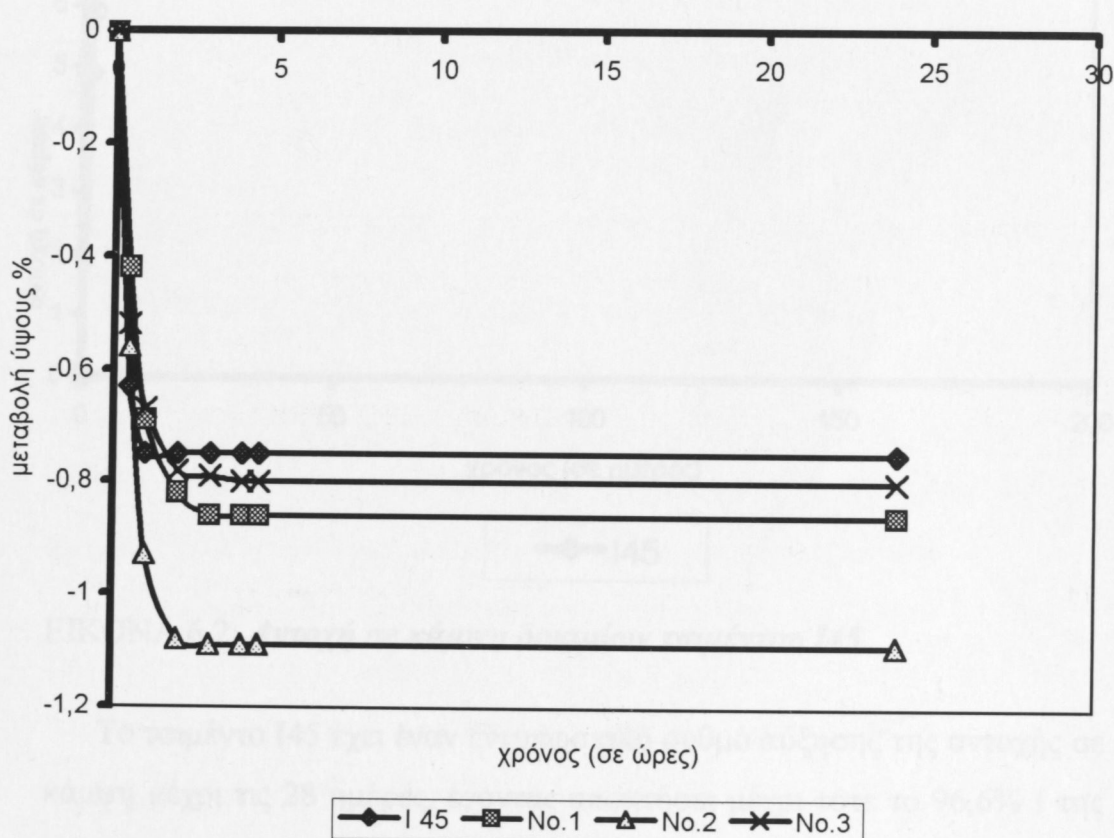
Αμέσως μετά τη διαδικασία ανάμιξης γεμίζονται τα καλούπια, τα οποία έχουμε προηγουμένως επαλείψει με λάδι το εσωτερικό τους και βρίσκονται πάνω στη τράπεζα κρούσης, όπου μετά τη πλήρωσή τους συμπυκνώνονται με κρούσεις. Συγκεκριμένα γίνεται πλήρωση ενός πρώτου στρώματος και ακολουθούν 60 κρούσεις και στη συνέχεια πληρείται και το υπόλοιπο μισό και συμπυκνώνεται όλο το μίγμα με ακόμη 60 κρούσεις. Τα δοκίμια μέσα στα καλούπια διατηρούνται σε υγρό θάλαμο για 24 ώρες και μετά το ξεκαλούπωμα διατηρούνται μέσα σε νερό, θερμοκρασίας $20\pm1^{\circ}\text{C}$, ως τη στιγμή ελέγχου των αντοχών τους. Η ηλικία των δοκιμίων υπολογίζεται από τη στιγμή της ανάμιξης της σκόνης με το νερό και οι δοκιμές πραγματοποιούνται μέσα στα παρακάτω χρονικά πλαίσια: 3 ημέρες $\pm$ 45 λεπτά, 7 ημέρες $\pm$ 2 ώρες, 28 ημέρες $\pm$ 8 ώρες, 90 ημέρες και 180 ημέρες.

Τα δοκίμια τα οποία παρασκευάστηκαν ήταν των παρακάτω 4 ειδών:

Τεφροκονιάματα από 450 gr. ιπτάμενη τέφρα, 1350 gr. πρότυπη άμμο, και νερό τόσο ώστε να έχουμε εξάπλωση 110 ± 5 , κονιάματα από 450 gr. τσιμέντο I 45, 1350 gr. πρότυπη άμμο, και νερό τόσο ώστε να έχουμε εξάπλωση 110 ± 5 , μικτά κονιάματα από 225 gr. ιπτάμενη τέφρα και 225 gr. τσιμέντο I 45, 1350 gr. πρότυπη άμμο, και νερό τόσο ώστε να έχουμε εξάπλωση 110 ± 5 . Μικτά κονιάματα από 225 gr. ιπτάμενη τέφρα και 225 gr. τσιμέντο I 45, 1350 gr. πρότυπη άμμο και τόσο νερό ώστε να προκύπτει λόγος σκόνης/νερού 0.5

6.3.1. Αντοχή σε κάμψη

Το πρισματικό δοκίμιο τοποθετείται στη συσκευή δοκιμής σε κάμψη με τη μία πλάγια πλευρά του στους κυλίνδρους στήριξης και με τον επιμήκη άξονά του κάθετο προς τα στηρίγματα. Το δοκίμιο φορτίζεται κατακόρυφα με τη βοήθεια του κυλίνδρου φόρτισης από την απέναντι πλάγια πλευρά του πρίσματος και η αύξηση του φορτίου γίνεται ομαλά με ρυθμό 50 ± 10 N/sec ως ότου επέλθει η θραύση. Τα δυο μισά μέρη του πρίσματος που απέμειναν υποβάλλονται στη συνέχεια σε δοκιμή αντοχής σε θλίψη. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από αυτές τις δοκιμές παρουσιάζονται στους πίνακες I.14 έως και I.17 του παραρτήματος, ενώ απεικονίζονται και στις εικόνες 6.1 έως και 6.5.

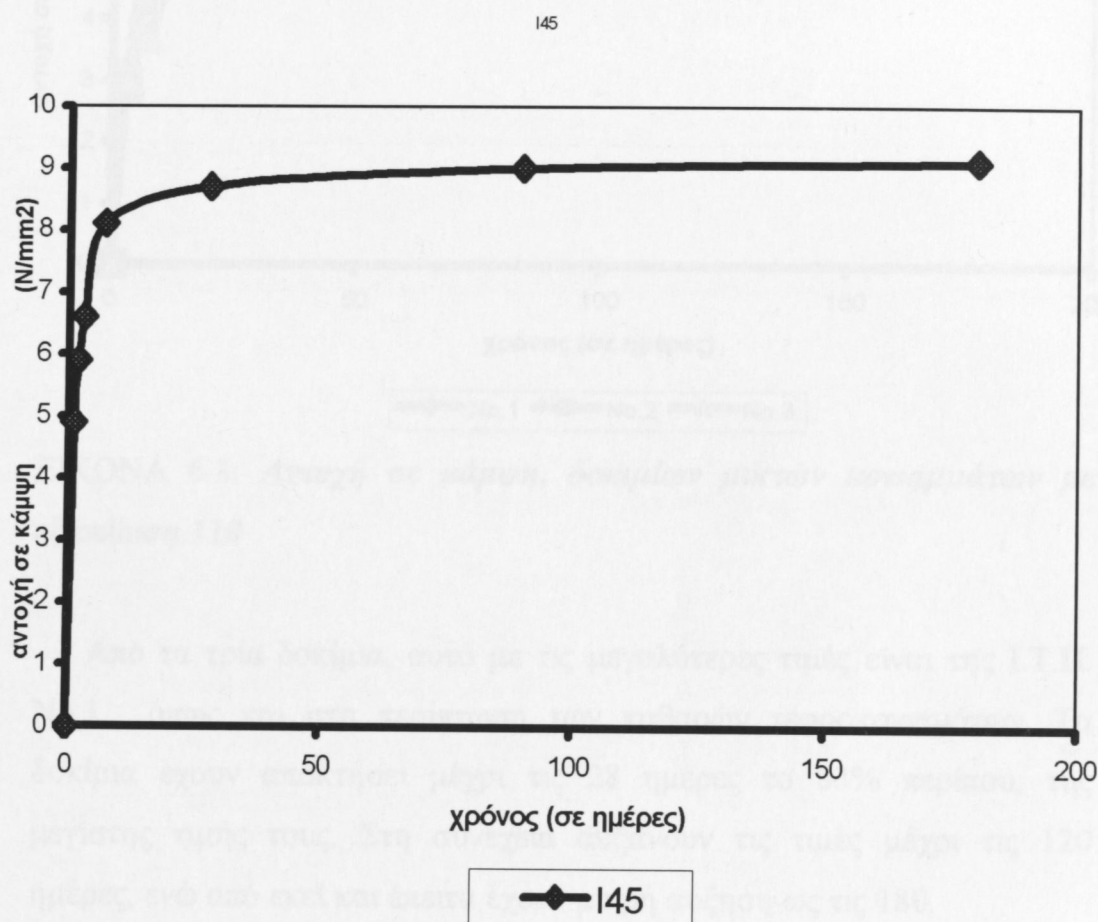


ΕΙΚΟΝΑ 6.1: Αντοχή σε κάμψη τεφροκονιαμάτων με εξάπλωση 110

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι η I.T.Π. No.1 έχει τη μεγαλύτερη ανάπτυξη αντοχών. Ο ρυθμός ανάπτυξης αντοχών και για τα τρία δείγματα, είναι μεγάλος μέχρι τις 28 ημέρες, ενώ τα δείγματα συνεχίζουν να ανακτούν αντοχές μέχρι και τις 180 ημέρες, με χαμηλότερο

όμως ρυθμό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η Ι.Τ.Π. Νο.1 από τις 28 ως τις 90 ημέρες δείχνει να μην αποκτά αντοχές, ενώ στη συνέχεια από τις 90 ως τις 180 ημέρες παρουσιάζει αύξηση της αντοχής σε κάμψη.

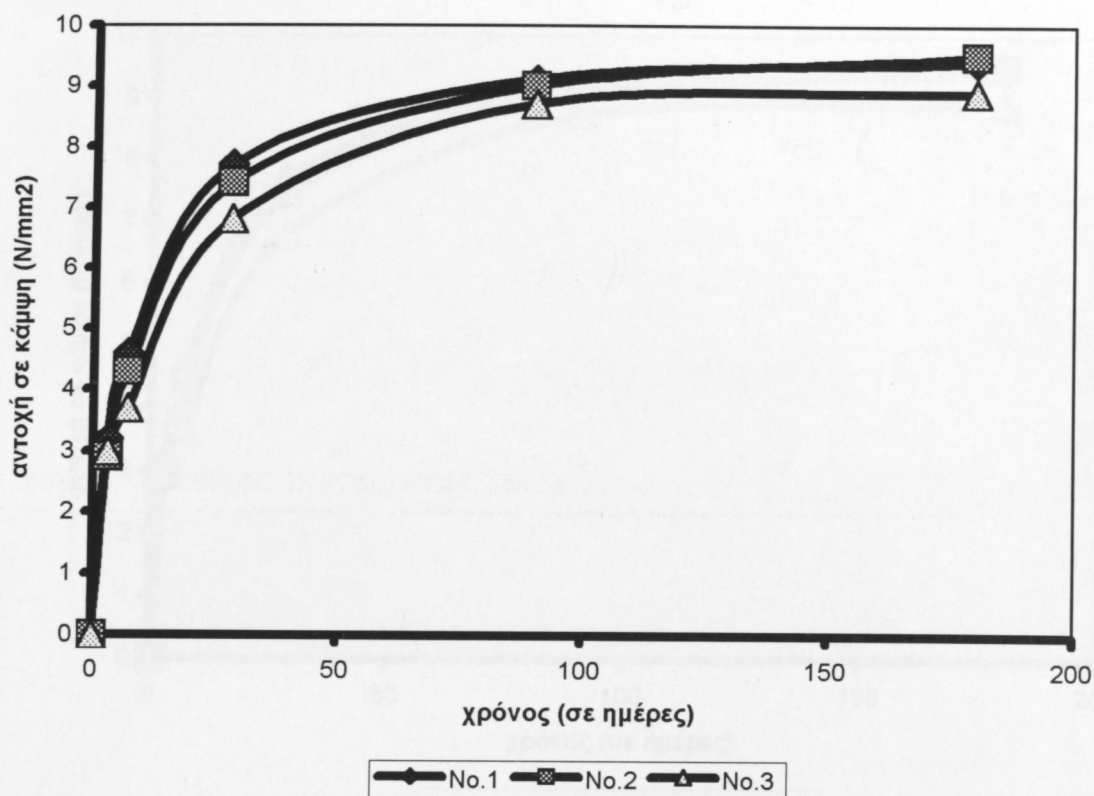
Στη συνέχεια παρατίθεται και το διάγραμμα αντοχής σε κάμψη δοκιμίων τσιμέντου Ι45, αφού αυτό αποτελεί και τη βάση σύγκρισης για τα αποτελέσματα των δοκιμών τεφροκονιαμάτων.



ΕΙΚΟΝΑ 6.2: *Αντοχή σε κάμψη δοκιμίων τσιμέντου Ι45*

Το τσιμέντο Ι45 έχει έναν εντυπωσιακό ρυθμό αύξησης της αντοχής σε κάμψη μέχρι τις 28 ημέρες, έχοντας αποκτήσει μέχρι τότε το 96,6% ! της τελικής του τιμής, στη συνέχεια ο ρυθμός ανάκτησης φαίνεται πολύ μικρός. Τα δεδομένα αυτά έρχονται σε συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα για το τσιμέντο Portland.

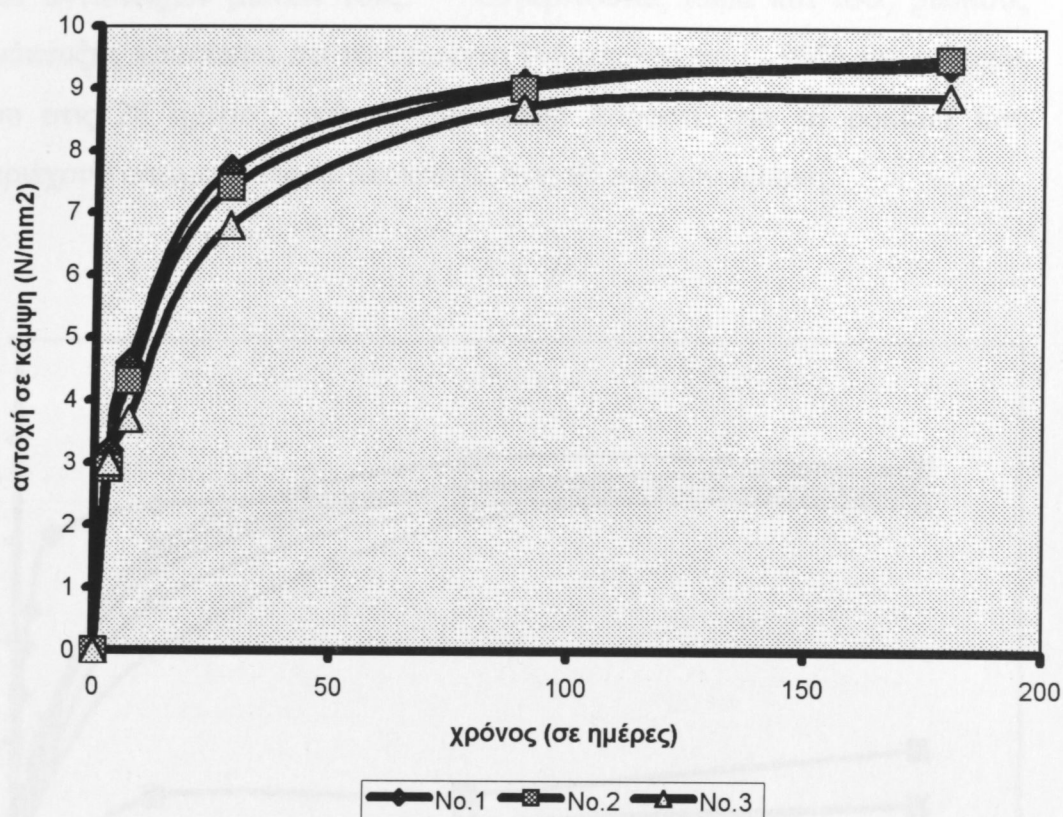
Στον πίνακα Ι.17 του παραρτήματος παρουσιάστηκαν οι αντοχές σε κάμψη δοκιμίων μικτών κονιαμάτων 50-50 με εξάπλωση 110. Αυτά τα αποτελέσματα απεικονίζονται παρακάτω στην εικόνα 6.3



ΕΙΚΟΝΑ 6.3: Αντοχή σε κάμψη, δοκιμίων μικτών κονιαμμάτων με εξάπλωση 110

Από τα τρία δοκίμια, αυτό με τις μεγαλύτερες τιμές είναι της Ι.Τ.Π. No.1, όπως και στη περίπτωση των καθαρών τεφροκονιαμάτων. Τα δοκίμια έχουν αποκτήσει μέχρι τις 28 ημέρες το 83% περίπου, της μέγιστης τιμής τους. Στη συνέχεια αυξάνουν τις τιμές μέχρι τις 120 ημέρες, ενώ από εκεί και έπειτα έχουν μικρή αύξηση ως τις 180.

Το τέταρτο είδος κονιαμάτων είναι αυτό με λόγο νερού 0,5 και τα αποτελέσματα που έδωσαν κατά τις δοκιμές αντοχής σε θλίψη παρουσιάστηκαν στο πίνακα I.16 του παραρτήματος. Στο διάγραμμα της εικόνας 6.4 απεικονίζονται αυτά τα αποτελέσματα. Και εδώ η Ι.Τ.Π. No.1 έχει τις μεγαλύτερες αντοχές. Το 82% περίπου των αντοχών της, το αποκτά ως τις 28 ημέρες. Μέχρι τις 90 ημέρες συνεχίζεται η αύξηση των αντοχών ενώ μετά τις 90 ημέρες η αύξηση είναι ελάχιστη.

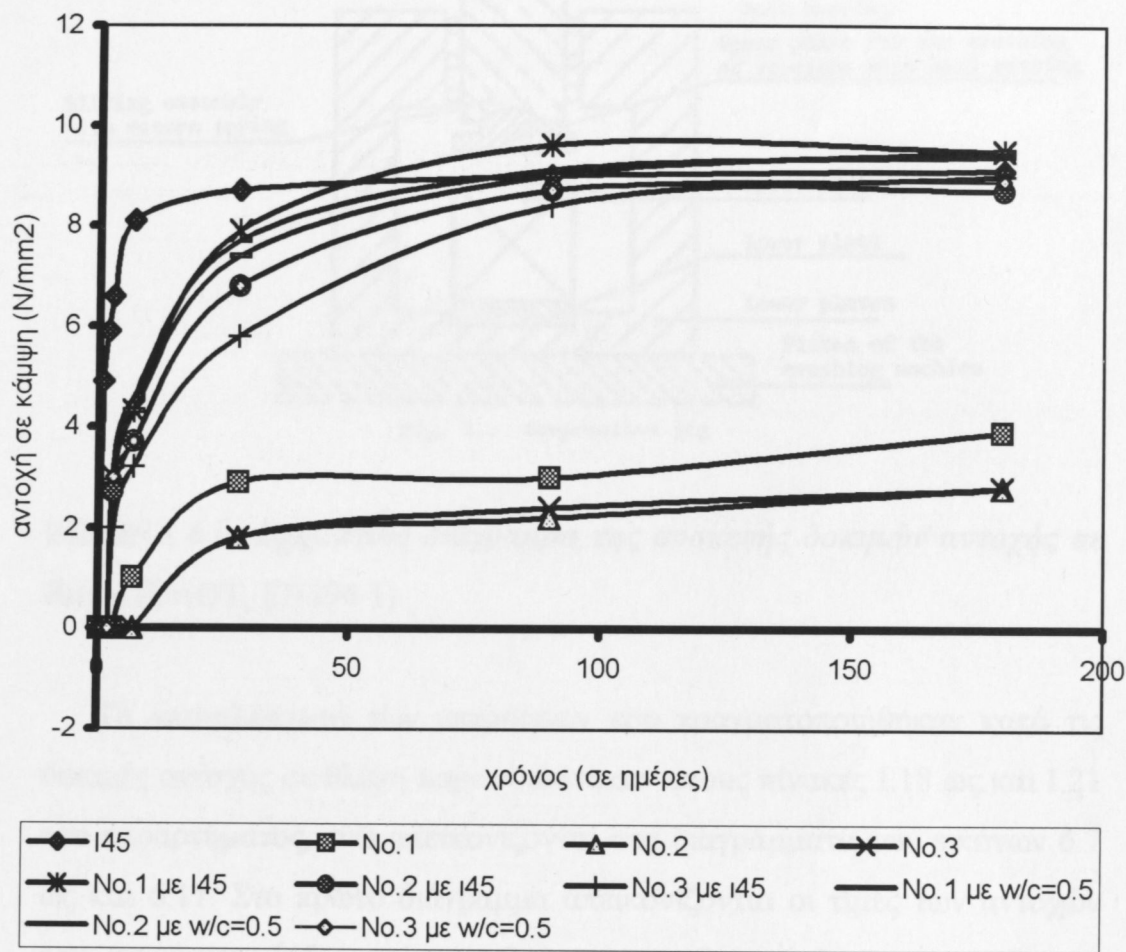


ΕΙΚΟΝΑ 6.4: Αντοχή σε κάμψη δοκιμίων μικτών κονιαμάτων με λόγο νερού 0,5

Στην εικόνα 6.5.παρουσιάζονται συγκεντρωτικά όλα τα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν από τις μετρήσεις που ελήφθησαν κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών σε κάμψη.

Παρατηρώντας τις αντοχές των δοκιμίων από την εικόνα 6.5, βλέπουμε ότι εντυπωσιακή είναι η ανάπτυξη των αντοχών μέχρι τις 28 ημέρες για το τσιμέντο Ι45, ενώ στη συνέχεια μέχρι τις 180 ημέρες αναπτύσσει αντοχές με αργό ρυθμό. Είναι φανερό ότι μέχρι τις 50 ημέρες το τσιμέντο Ι45 έχει τη μεγαλύτερη αντοχή σε κάμψη, ενώ μετά το μικτό κονίαμα της Ι.Τ.Π. Νο.1 με εξάπλωση 110, αποκτά τις μεγαλύτερες τιμές. Συνεχίζοντας όμως μέχρι τις 180 ημέρες παρουσιάζει μία ελαφρά πτώση και τελικά φθάνει σε μια τιμή η οποία είναι μεγαλύτερη του τσιμέντου και παραπλήσια του μικτού κονιάματος της Ι.Τ.Π. Νο.1 με λόγο νερού 0,5. Το μικτό κονίαμα της Νο.1 με λόγο νερού 0,5 έχει τη καλύτερη συμπεριφορά, ενώ τα καθαρά τεφροκονιάματα έχουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές από τα προαναφερθέντα, με τις μέγιστες τιμές των να φθάνουν κάτω από το ήμισυ

των αντίστοιχων μικτών τους. Συγκρίνοντας τώρα και τους ρυθμούς ανάπτυξης προκύπτει ότι το τσιμέντο I45 αποκτά το 96% της αντοχής του στις 28 ημέρες, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό για τα δοκίμια που περιέχουν ιπτάμενη τέφρα αποκτάται στις 90 περίπου ημέρες.

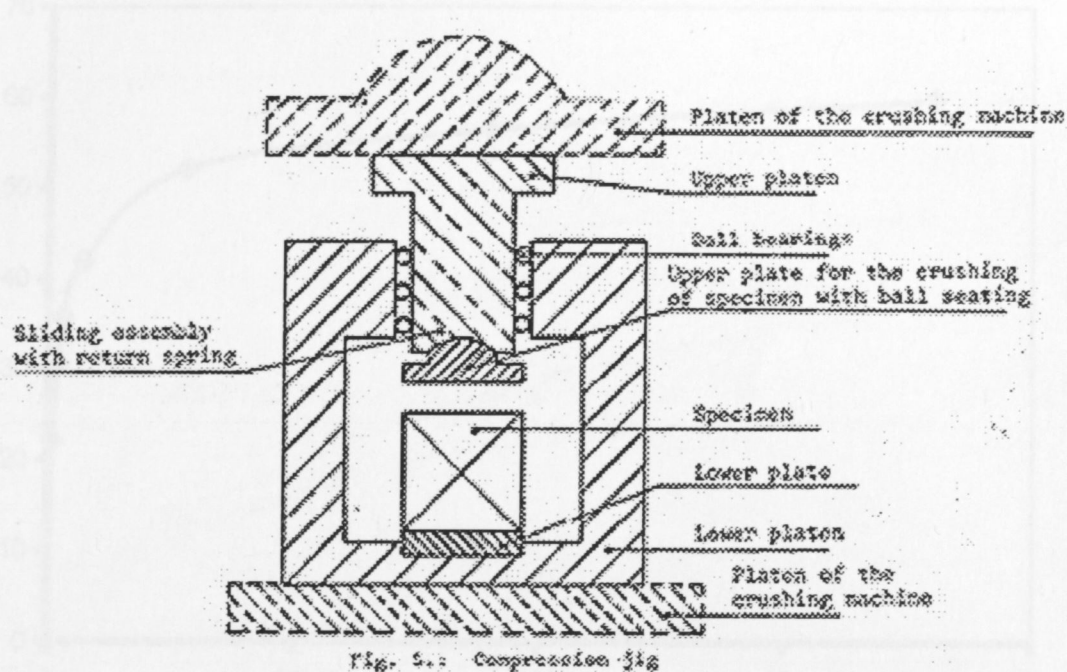


ΕΙΚΟΝΑ 6.5. Αντοχή σε κάμψη: τσιμέντου I 45, τεφροκονιαμάτων με εξάπλωση 110, τεφροκονιαμάτων με W/C=0,5 και μικτών κονιαμάτων τέφρας με τσιμέντο I45.

6.3.2. Αντοχή σε θλίψη

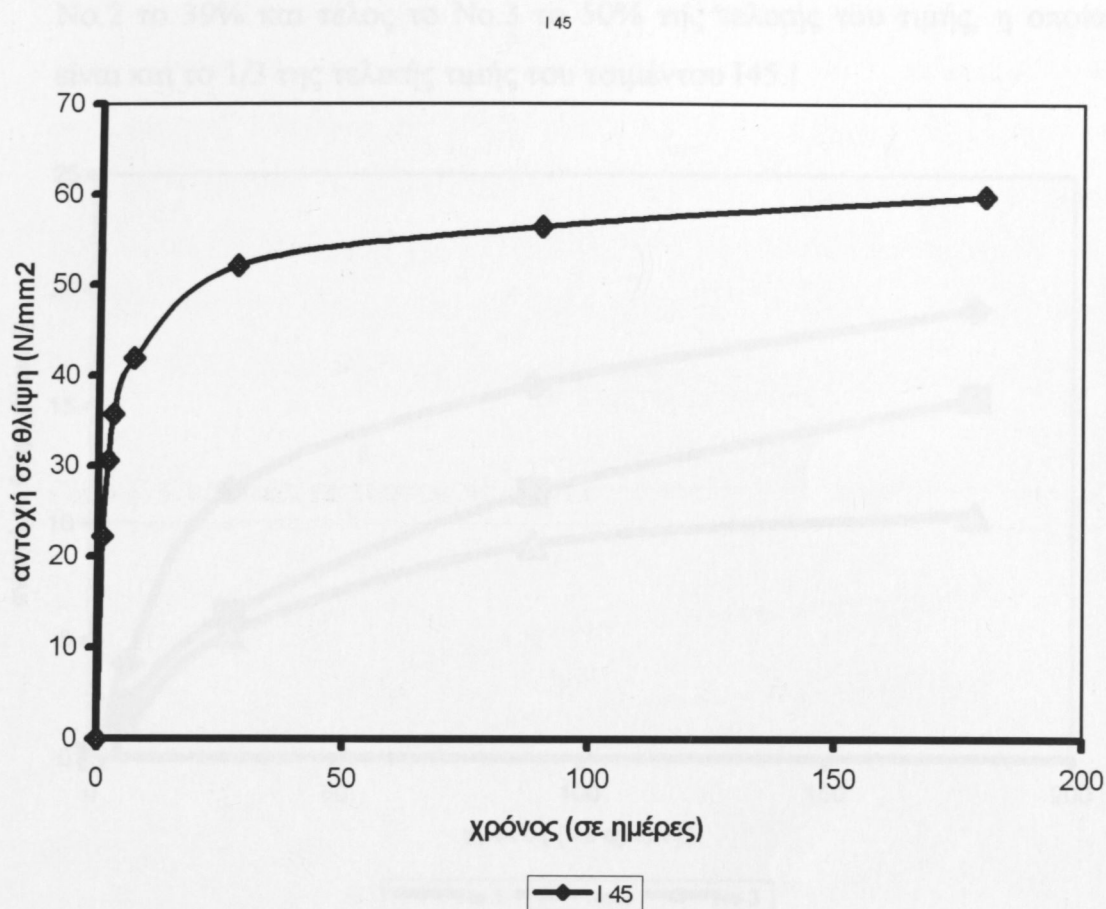
Τα δυο μισά μέρη του κάθε πρισματικού δοκιμίου της προηγούμενης δοκιμής, υποβάλλονται με τις πλάγιες επιφάνειές τους σε δοκιμή αντοχής σε θλίψη με τη βοήθεια της συσκευής της εικόνας 6.6. Τα πρίσματα κεντράρονται επί των πλακών της μηχανής ως προς τη πλάγια διεύθυνση

και κατά το μήκος αυτών. Εν συνεχεία αυξάνεται ομαλά το φορτίο με ρυθμό 2400 ± 200 N/sec.



ΕΙΚΟΝΑ 6.6: Σχηματικό διάγραμμα της συσκευής δοκιμών αντοχής σε θλίψη (ΕΛΟΤ, EN196.1)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τις δοκιμές αντοχής σε θλίψη παρουσιάστηκαν στους πίνακες I.18 ως και I.21 του παραρτήματος, ενώ απεικονίζονται στα διαγράμματα των εικόνων 6.7 ως και 6.11. Στο πρώτο διάγραμμα απεικονίζονται οι τιμές των αντοχών του τσιμέντου I45, που αποτελεί και τη βάση σύγκρισης, ενώ στα υπόλοιπα που ακολουθούν φαίνονται οι τιμές των τεφροκονιαμάτων και των μικτών κονιαμάτων. Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν σε αυτή τη δοκιμασία ήταν τα σπασμένα κομμάτια από τη προηγούμενη δοκιμασία της αντοχής σε κάμψη.

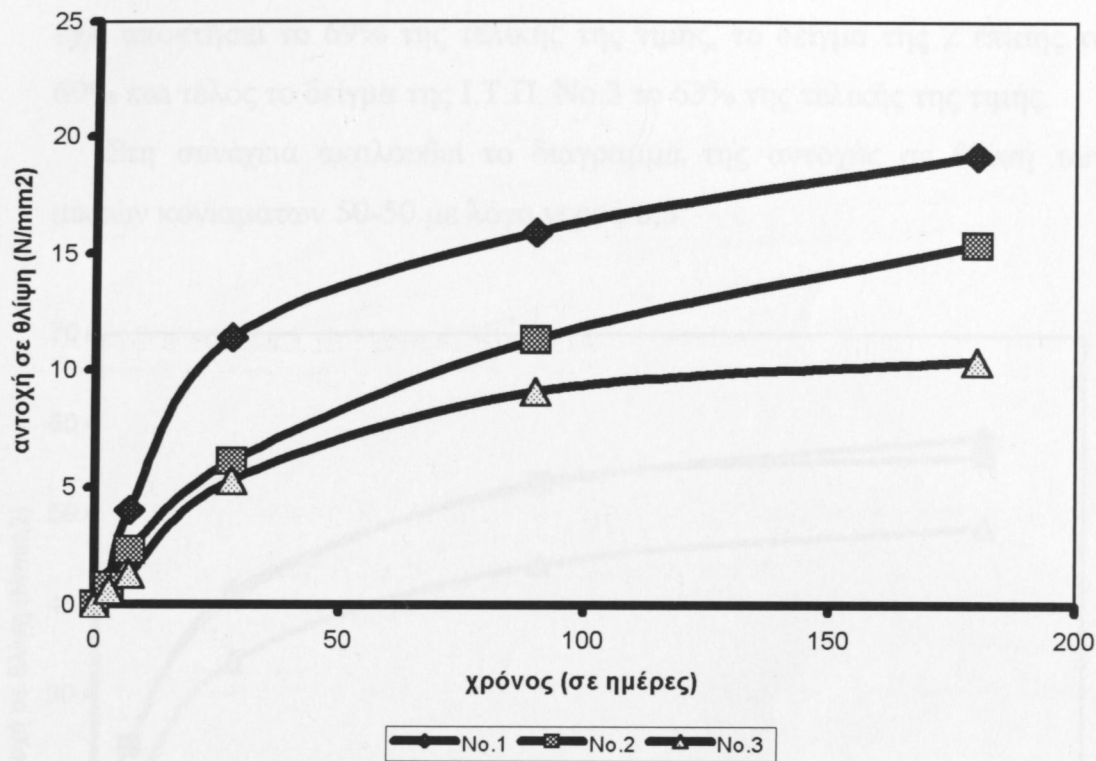


ΕΙΚΟΝΑ 6.7: Διάγραμμα αντοχής σε θλίψη δοκιμίων τσιμέντου I 45

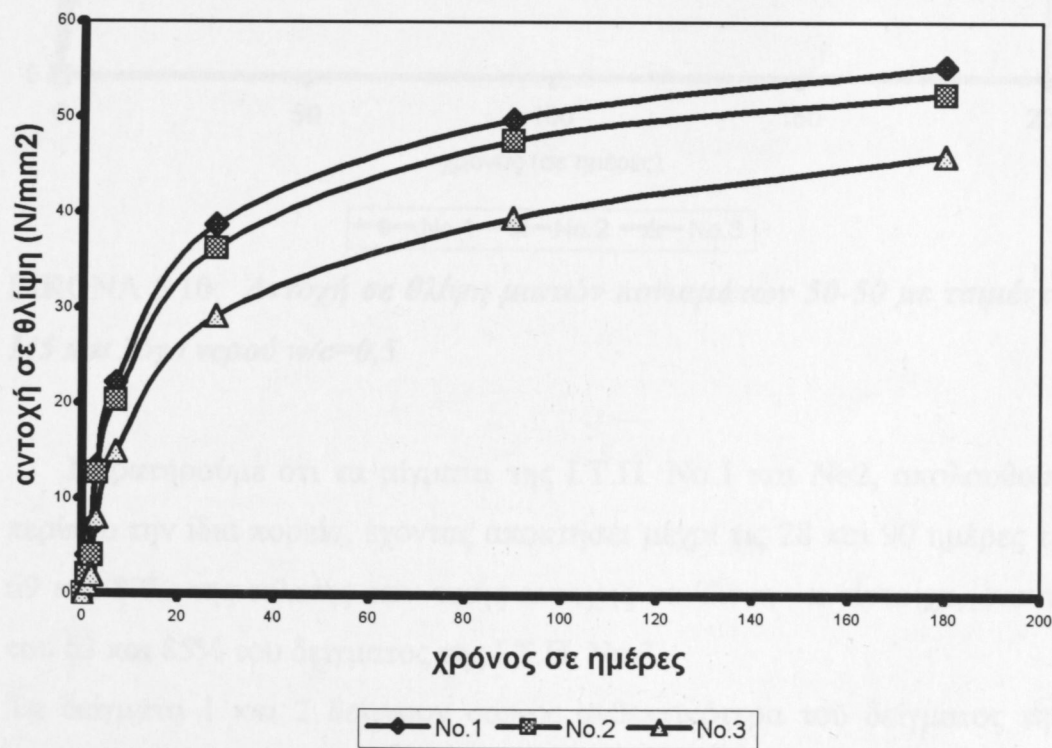
Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι μέχρι τις 28 ημέρες το τσιμέντο αποκτά το 87% της τελικής αντοχής του και η τελική του τιμή στις 180 ημέρες είναι 60 N/mm^2 . Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (κεφ.2, σελ. 16), το τσιμέντο τύπου Portland μέχρι τις 28 ημέρες πρέπει να έχει επιτύχει μία αντοχή γύρω στα 50 N/mm^2 , στη δική μας περίπτωση το δείγμα επέτυχε αυτές τις προδιαγραφές, καθώς επίσης ο ρυθμός ανάκτησης τελικής αντοχής σε θλίψη συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.

Στην εικόνα 6.8 ακολουθεί το διάγραμμα αντοχής σε θλίψη τεφροκονιαμάτων. Παρατηρώντας το διάγραμμα της εικόνας 6.8, βλέπουμε ότι η I.T.Π. No.1 έχει τις μεγαλύτερες τιμές αντοχής σε θλίψη και ακολουθούν οι τα δοκίμια της No.2 και 3, όπως ακριβώς και στη περίπτωση της αντοχής σε κάμψη. Μέχρι τις 28 ημέρες το δείγμα που μετέχει η No.1 έχει αποκτήσει το 59% της τελικής τιμής του, το δείγμα της

No.2 το 39% και τέλος το No.3 το 50% της τελικής του τιμής, η οποία είναι και το 1/3 της τελικής τιμής του τσιμέντου Ι45.!



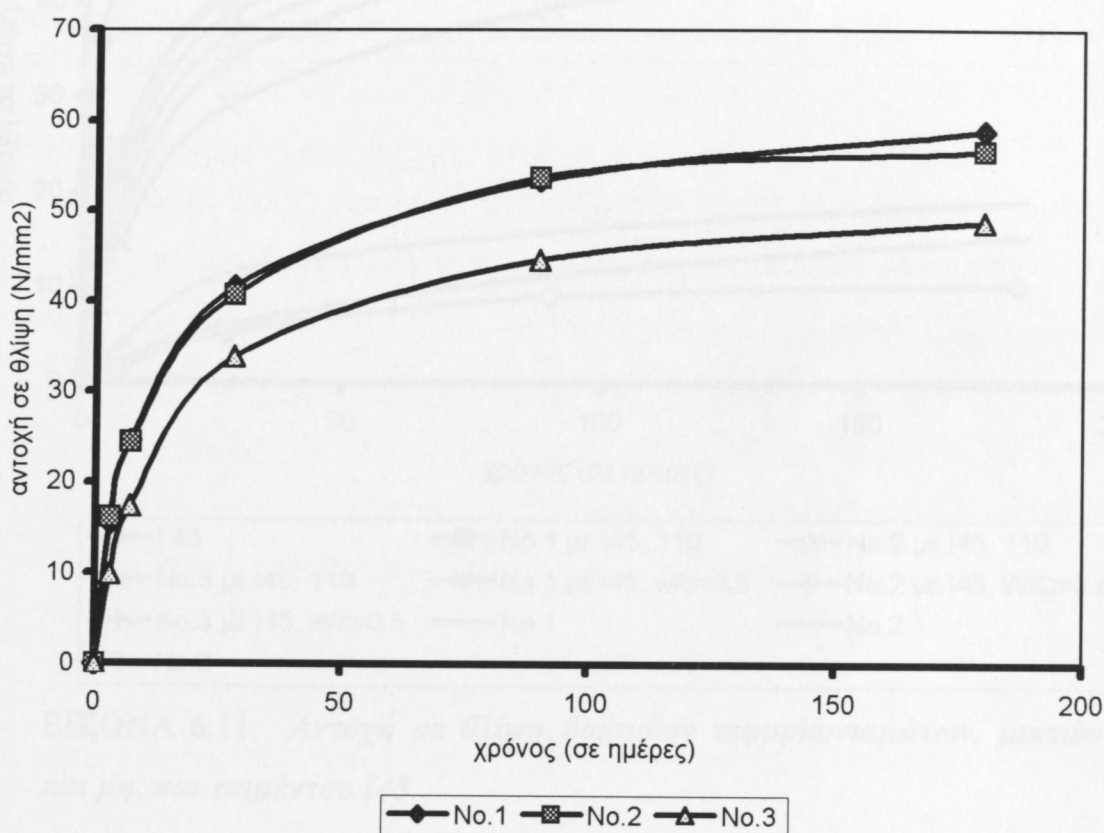
ΕΙΚΟΝΑ 6.8: Αντοχή σε θλίψη τεφροκονιαμάτων με εξάπλωση 110



ΕΙΚΟΝΑ 6.9: Αντοχή σε θλίψη μικτών κονιαμάτων 50-50 με τσιμέντο Ι45 με εξάπλωση 110

Βλέπουμε από την εικόνα 6.9 ότι και σε αυτή την περίπτωση το δείγμα όπου μετέχει η No.1 έχει τις μεγαλύτερες τιμές και ακολουθούν τα δείγματα της No.2 και της No.3. εδώ η Ι.Τ.Π. No.1 μέχρι τις 28 ημέρες έχει αποκτήσει το 69% της τελικής της τιμής, το δείγμα της 2 επίσης το 69% και τέλος το δείγμα της Ι.Τ.Π. No.3 το 63% της τελικής της τιμής.

Στη συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα της αντοχής σε θλίψη των μικτών κονιαμάτων 50-50 με λόγο νερού 0,5:

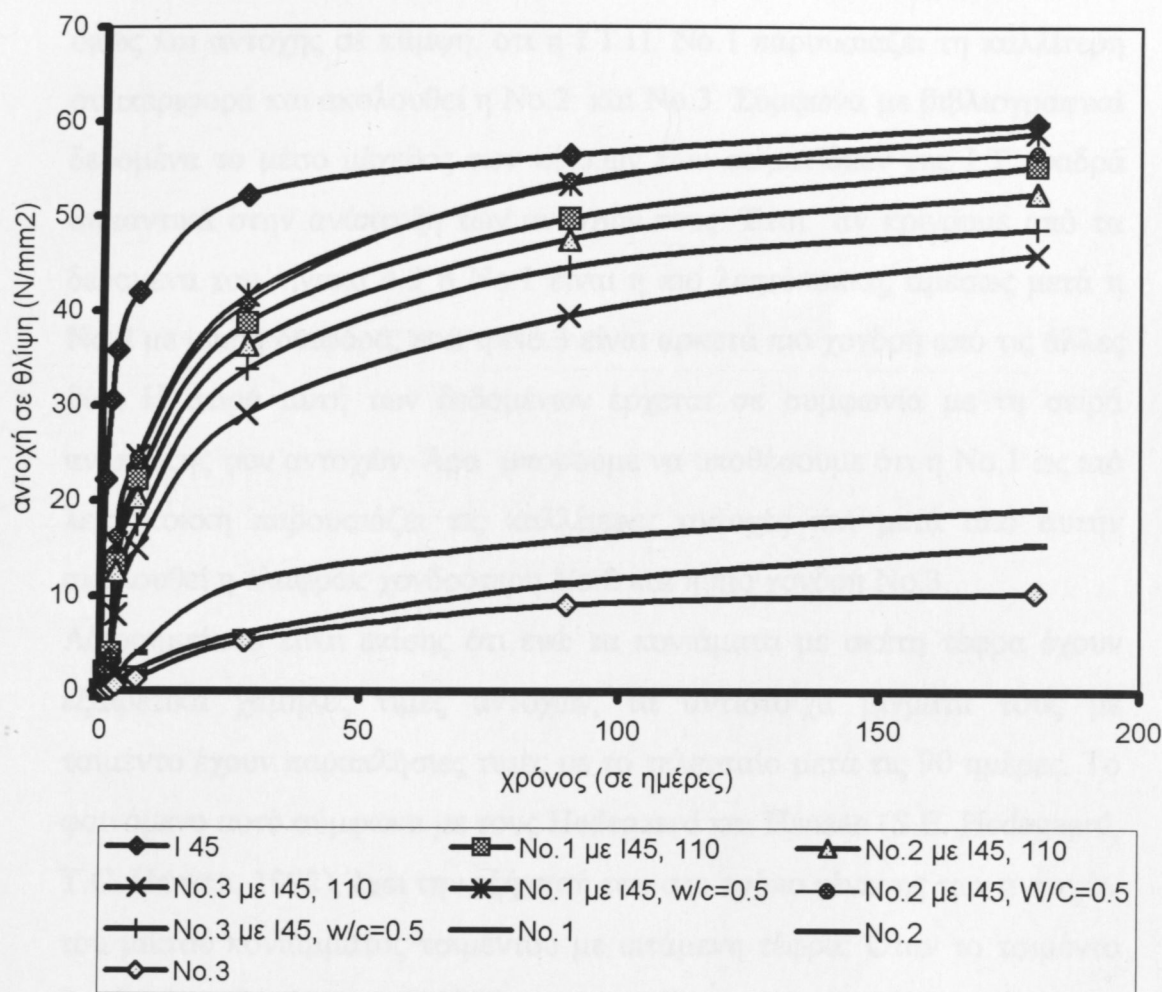


ΕΙΚΟΝΑ 6.10: *Αντοχή σε θλίψη μικτών κονιαμάτων 50-50 με τσιμέντο I45 και λόγο νερού $w/c=0,5$*

Παρατηρούμε ότι τα μίγματα της Ι.Τ.Π. No.1 και No2, ακολουθούν περίπου την ίδια πορεία, έχοντας αποκτήσει μέχρι τις 28 και 90 ημέρες το 69 και 89% της τελικής των τιμής αντοχής σε θλίψη αντίστοιχα, έναντι του 63 και 85% του δείγματος της Ι.Τ.Π. No.3

Τα δείγματα 1 και 2 δείχνουν σαφώς ανθεκτικότερα του δείγματος της No.3

Στην εικόνα 6.11 παρουσιάζονται διαγράμματα για όλα τα δείγματα που υποβλήθηκαν στη δοκιμασία της αντοχής σε θλίψη:



ΕΙΚΟΝΑ 6.11: Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων τεφροκονιαμάτων, μικτών και μη, και τσιμέντου I45

Σύμφωνα με την εικόνα 6.11 προκύπτει ότι:

Το τσιμέντο I45 αποκτά το μεγαλύτερο ποσοστό της τελικής τιμής της αντοχής του, στις 28 ημέρες. Τα μίγματά του με τέφρα σε αυτές τις 28 ημέρες δεν έχουν πλησιάσει τη τιμή αυτή. Από τα μίγματα αυτά ξεχωρίζουν τα μικτά κονιάματα με λόγο νερού 0,5 όπου αυτά με την No.1 και No.2 μετά τις 90 ημέρες τείνουν να πλησιάσουν το τσιμέντο I45, καθώς επίσης και το μικτό κονίαμα με εξάπλωση 110 της I.T.Π. No.1, το οποίο κι αυτό προς το τέλος των 180 ημερών τείνει να πλησιάσει το τσιμέντο με τιμή λίγο χαμηλότερη από αυτή των δυο προηγούμενων δειγμάτων. Όσον αφορά τα καθαρά τεφροκονιάματα αυτά έχουν πολύ

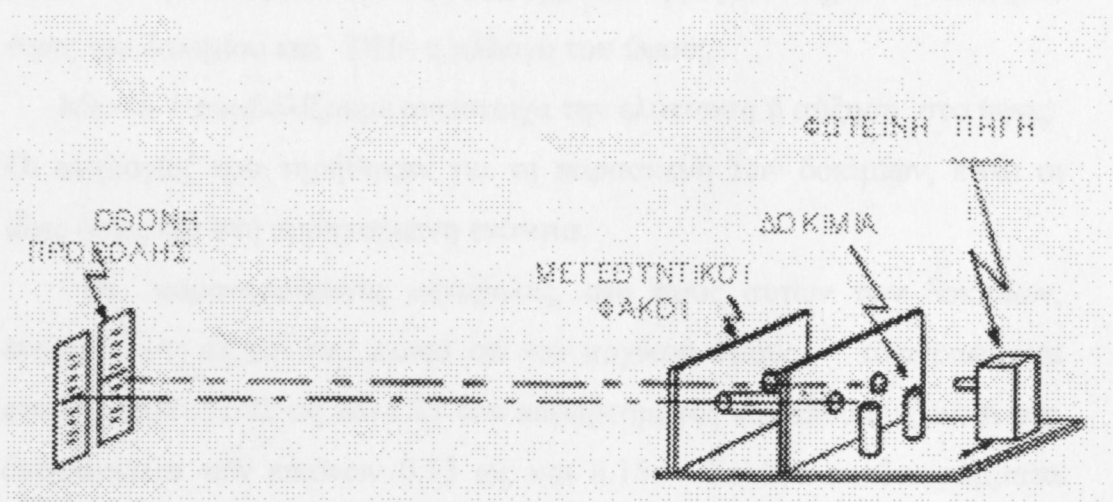
χαμηλές τιμές αντοχής σε θλίψη, των οποίων οι τελικές τιμές είναι περίπου το 1/3 της τιμής της αντοχής σε θλίψη του τσιμέντου I45 στις 180 ημέρες.

Είναι φανερό από τη σειρά αυτή των πειραμάτων αντοχής σε θλίψη, όπως και αντοχής σε κάμψη, ότι η Ι.Τ.Π. Νο.1 παρουσιάζει τη καλλίτερη συμπεριφορά και ακολουθεί η Νο.2 και Νο.3. Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα το μέσο μέγεθος των κόκκων των σωματιδίων της Ι.Τ. επιδρά σημαντικά στην ανάπτυξη των αντοχών τους. Έτσι αν κρίνουμε από τα δεδομένα του πίνακα 4.3 η Νο.1 είναι η πιο λεπτόκοκκη, αμέσως μετά η Νο.2 με μικρή διαφορά, ενώ η Νο.3 είναι αρκετά πιο χονδρή από τις άλλες δύο. Η σειρά αυτή των δεδομένων έρχεται σε συμφωνία με τη σειρά ανάπτυξης των αντοχών. Άρα μπορούμε να υποθέσουμε ότι η Νο.1 ως πιο λεπτόκοκκη παρουσιάζει τις καλλίτερες αντοχές και μετά από αυτήν ακολουθεί η ελαφρώς χονδρότερη Νο.2 και η πιο χονδρή Νο.3.

Αξιοσημείωτο είναι επίσης ότι ενώ τα κονιάματα με σκέτη τέφρα έχουν εξαιρετικά χαμηλές τιμές αντοχών, τα αντίστοιχα μίγματά τους με τσιμέντο έχουν παραπλήσιες τιμές με το τελευταίο μετά τις 90 ημέρες. Το φαινόμενο αυτό σύμφωνα με τους Hedegaard και Hansen (S.E. Hedegaard, T.C. Hansen, 1992), έχει την εξήγησή του στο τρόπο γένεσης των αντοχών του μικτού κονιάματος τσιμέντου με ιπτάμενη τέφρα: Όταν το τσιμέντο Portland ενυδατώνεται, Ca(OH)_2 σχηματίζεται ως κολοειδές gel. Τελικώς αυτό αντιδρά με την ιπτάμενη τέφρα, όταν αυτή συνυπάρχει, για να σχηματίσει κολοειδές gel ίδιο στη δομή και στις ιδιότητες με αυτό που δημιουργείται από την ενυδάτωση του τσιμέντου. Έτσι φαίνεται ότι η ανάπτυξη αντοχών σε μίγματα τσιμέντου Portland με ιπτάμενη τέφρα οφείλεται στην υπέρθεση (superposition) δυο ανεξάρτητων μηχανισμών συμπλήρωσης πόρων (pore filling mechanism). Ο ένας μηχανισμός είναι αυτός του pore filling από την ενυδάτωση του τσιμέντου κι ο άλλος είναι ο επιπρόσθετος από το pore filling που προκαλείται από την αντίδραση ιπτάμενης τέφρας, νερού και Ca(OH)_2 . Ο γρήγορος ρυθμός ανάπτυξης αντοχών στις πρώτες μέρες ενυδάτωσης προκαλείται από τη πίεση βελονών του νεοσχηματιζόμενου ετρινγκίτη (M. Masazza 1980).

6.4. ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΟΓΚΟΥ

Η μελέτη της μεταβολής του όγκου των τεφροκονιαμάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM C827. Η μέθοδος αυτή αφορά τον προσδιορισμό της μεταβολής του ύψους, κυλινδρικών δοκιμίων, που προκαλείται στο χρονικό διάστημα από την αρχή της μίξης της σκόνης με το νερό, μέχρι της πήξης του κονιάματος. Συνεπώς πρόκειται για μεταβολή όγκου σε μικρές ηλικίες. Τα αποτελέσματα της μεθόδου μας δίδουν ένα μέτρο της σχετικής συρρίκνωσης ή διόγκωσης τσιμεντωδών μιγμάτων. Στην εικόνα 6.12 εικονίζεται το σύστημα των συσκευών που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των δοκιμών αυτών.



ΕΙΚΟΝΑ 6.12: Όργανα και διάταξη αυτών για τον προσδιορισμό της μεταβολής του όγκου κυλινδρικών δοκιμίων τσιμεντωδών μιγμάτων (ASTM C827)

Το σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου, αποτελείται από ένα σύστημα μεγεθυντικών φακών που μεγεθύνει σε απόσταση 5 μέτρων 90-110 φορές, μία οθόνη προβολής (indicating chart) με κατακόρυφη μαύρη γραμμή στο μέσο της με διαγραμμίσεις του mm, μία φωτεινή πηγή και μία πλαστική σφαίρα διαμέτρου 14.5 mm η οποία τοποθετείται πάνω στο δοκίμιο. Τοποθετώντας τη σφαίρα πάνω στο δοκίμιο, έχουμε τη δυνατότητα να

βλέπουμε τη σκιά της πάνω στην οθόνη προβολής και έτσι παρακολουθώντας την μετακίνηση της σφαίρας ουσιαστικά παρακολουθούμε την αλλαγή ύψους του δοκιμίου.

Το ύψος των καλουπιών των δοκιμίων ήταν 100 mm. Η δοκιμή έγινε στο σκοτάδι και προκειμένου για την εύρεση της μεγέθυνσης, κάθε φορά πριν τη κάθε δοκιμή τοποθετείτο μία ράβδος γνωστής διαμέτρου στη θέση που ήταν η σφαίρα και κατόπιν μετρίοταν το ύψος της προβολής και δια διαιρέσεως υπολογίζουμε τη μεγέθυνση. Η παρασκευή των μιγμάτων γίνεται ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως και στις δοκιμές αντοχών.

Η αλλαγή του ύψους υπολογίζεται από τη παρακάτω σχέση:

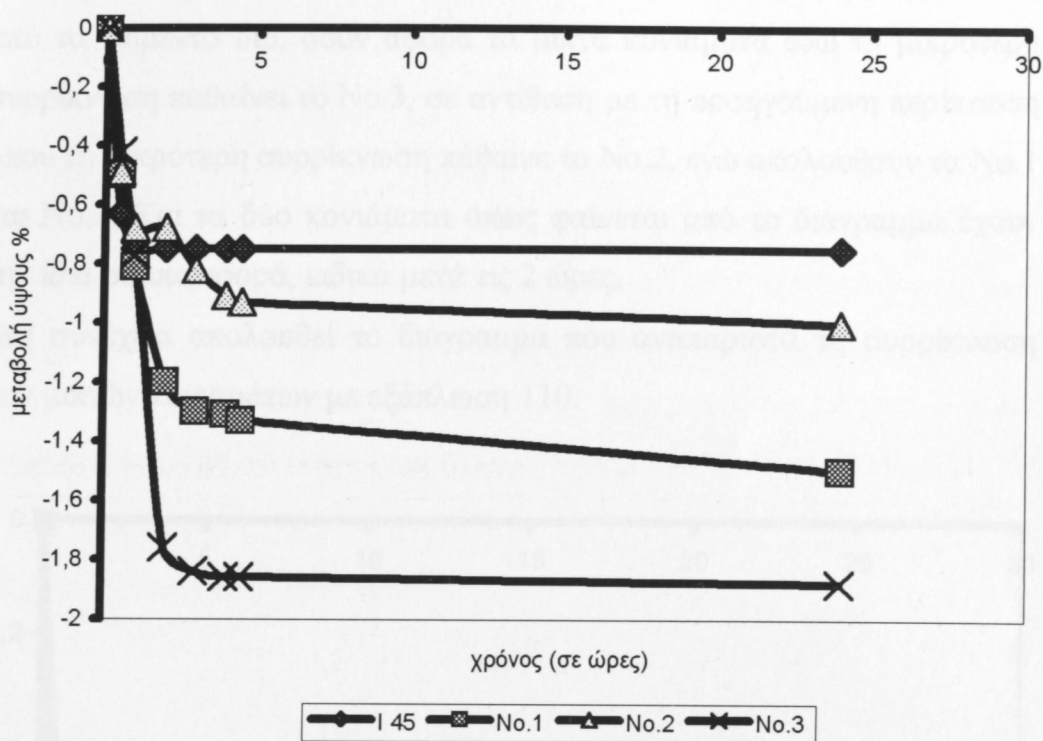
$$DH=(I/MH)\times 100\%,$$

όπου I= η ένδειξη σε mm της οθόνης, M= η μεγέθυνση, H= το αρχικό ύψος του δοκιμίου και DH= η αλλαγή του ύψους.

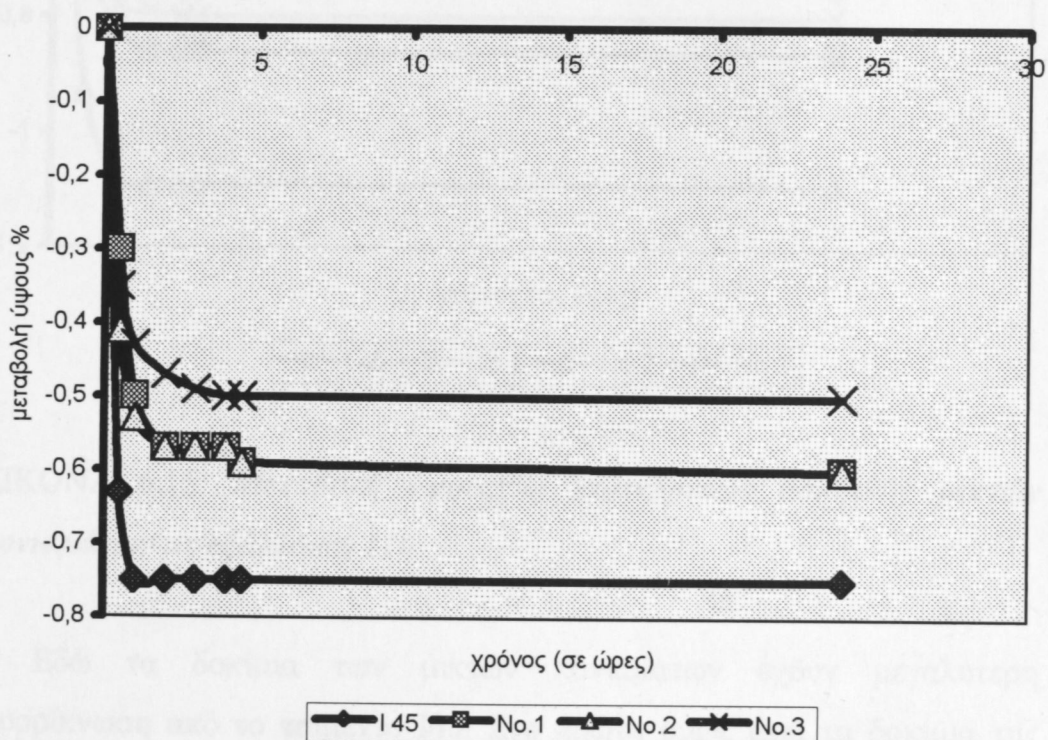
Με – ή + συμβολίζουμε αντίστοιχα την ελάττωση ή αύξηση στο ύψος. Οι αναλογίες που τηρήθηκαν για τη παρασκευή των δοκιμίων, είναι οι ίδιες όπως και στη προηγούμενη ενότητα.

Οι παρατηρούμενες μεταβολές, στο ύψος αυτών των δοκιμίων, εκφρασμένες ως επί τοις εκατό επί του αρχικού ύψους αναγράφονται στους πίνακες I.22 ως και I.25 του παραρτήματος και απεικονίζονται στα διαγράμματα των εικόνων 6.13 ως και 6.15. Σε όλα τα διαγράμματα απεικονίζεται και η μεταβολή όγκου του κονιάματος του τσιμέντου I 45 ως μέτρο σύγκρισης.

Από το διάγραμμα της εικόνας 6.13 είναι φανερό ότι τα δοκίμια συρρικνώθηκαν, συμπεριλαμβανομένου και του δοκιμίου του τσιμέντου I45. Στο δοκίμιο του τσιμέντου η μέγιστη συρρίκνωση επιτυγχάνεται στη πρώτη ώρα της ενυδάτωσης. Στη συνέχεια ο όγκος του παραμένει αμετάβλητος. Αντιθέτως τα τεφροκονιάματα ξεκινούν με ένα γοργό ρυθμό τη συρρίκνωση και συνεχίζουν να συρρικνώνονται μέχρι και τις 24 ώρες. Από τα τρία αυτά δοκίμια τη μεγαλύτερη συρρίκνωση παθαίνει το No.2, ενώ ακολουθούν τα 1 και 3. Στο διάγραμμα της εικόνας 6.14 απεικονίζονται οι μεταβολές όγκου σε μικτά κονιάματα τέφρας τσιμέντου με λόγο νερού w/c= 0,5



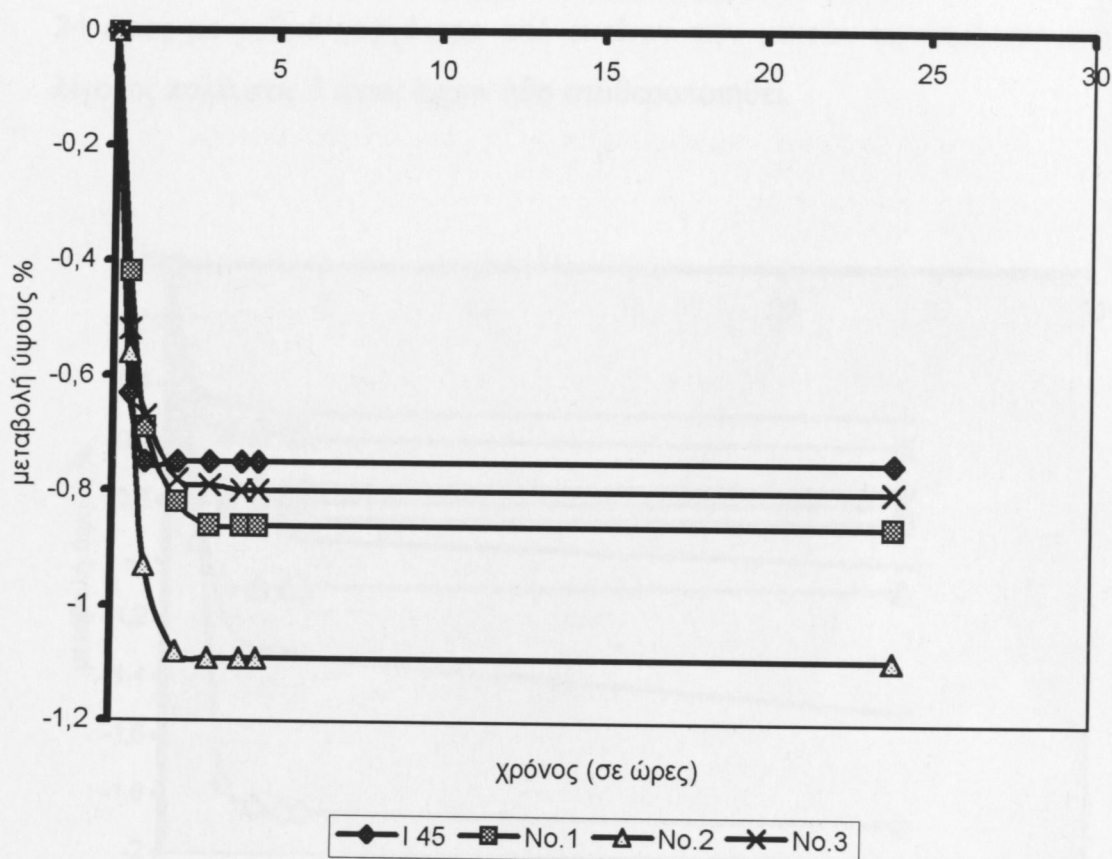
ΕΙΚΟΝΑ 6.13: Μεταβολή ύψους (%) κυλινδρικών δοκιμίων τεφροκονιαμάτων



ΕΙΚΟΝΑ 6.14: Μεταβολή ύψους(%) δοκιμίων μικτών κονιαμάτων με $w/c=0.5$

Τα δοκίμια της εικόνας 6.14 παρουσιάζουν μικρότερη συρρίκνωση από το τσιμέντο Ι45, όσον αφορά τα μικτά κονιάματα εδώ τη μικρότερη συρρίκνωση παθαίνει το Νο.3, σε αντίθεση με τη προηγούμενη περίπτωση όπου τη μικρότερη συρρίκνωση πάθαινε το Νο.2, ενώ ακολουθούν τα Νο.1 και Νο.2. Και τα δύο κονιάματα όπως φαίνεται από το διάγραμμα έχουν την ίδια συμπεριφορά, ειδικά μετά τις 2 ώρες.

Στη συνέχεια ακολουθεί το διάγραμμα που αναπαριστά τη συρρίκνωση των μικτών κονιαμάτων με εξάπλωση 110:

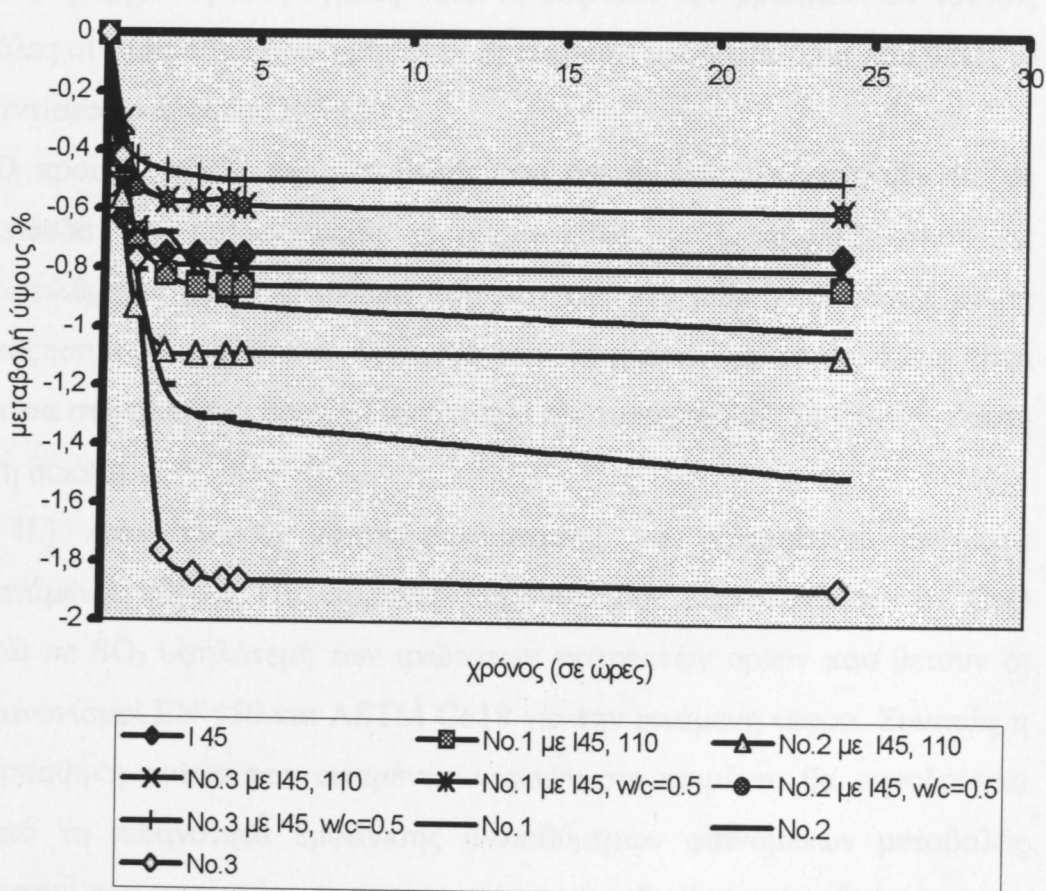


ΕΙΚΟΝΑ 6.15: *Μεταβολή ύψους(%) κυλινδρικών δοκιμίων μικτών κονιαμάτων με εξάπλωση 110*

Εδώ τα δοκίμια των μικτών κονιαμάτων έχουν μεγαλύτερη συρρίκνωση από το τσιμέντο Ι45. Στη πρώτη όμως ώρα τα δοκίμια της Νο.1 και 3 έχουν μικρότερη συρρίκνωση από το τσιμέντο, ενώ μετά το πέρας της πρώτης ώρας και ενώ το τσιμέντο έχει ήδη σταθεροποιηθεί, τα

κονιάματα της 1 και 2 συνεχίζουν τη συρρίκνωση. Και εδώ όπως και πριν το No.3 έχει τη μικρότερη συρρίκνωση και ακολουθούν τα No.1 και No.2.

Στην εικόνα 6.16 παρουσιάζονται όλα μαζί τα διαγράμματα, των μεταβολών όγκου όλων των δοκιμίων, που έλαβαν μέρος σε αυτές τις δοκιμές. Από αυτό το διάγραμμα είναι φανερό ότι το μίκτο κονίαμα της Ι.Τ.Π. No.3 με λόγο νερού 0,5 παρουσιάζει τη μικρότερη συρρίκνωση, ενώ ακολουθεί το μίκτο κονίαμα της No.2 με λόγο νερού 0,5 και κατόπιν το τσιμέντο Ι.45. Τα καθαρά τεφροκονιάματα, παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες συρρικνώσεις και επιπλέον σε αυτά η απώλεια όγκου συνεχίζεται μέχρι τις 24 ώρες με ρυθμό γοργότερο από εκείνον των μικτών κονιαμάτων που λίγο ως πολύ στις 3 ώρες έχουν ήδη σταθεροποιηθεί.



ΕΙΚΟΝΑ 6.16: Μεταβολή% ύψους κυλινδρικών δοκιμίων τεφροκονιαμάτων, τσιμέντου Ι45 και μικτών κονιαμάτων Ι.Τ.Π. με τσιμέντο Ι45.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων και μετρήσεων αυτής της εργασίας διαπιστώσαμε τα ακόλουθα:

I.) Οι μέθοδοι των δακτυλίων Le Chatellier του προτύπου EN 196.3, που δίδουν τις μεταβολές όγκου τις οφειλόμενες στην ελευθέρα άσβεστο, έδωσαν κατά την εξέταση των τεφροπολτών των Ι.Τ.Π. αντικρουόμενα αποτελέσματα. Έτσι προκειμένου για τη φυσική μεταβολή όγκου σε δακτύλιους Le Chatellier όλοι οι τεφροπολτοί έδειξαν συρρίκνωση του όγκου τους, ενώ κατά τη μεταβολή όγκου σε δακτύλιους Le Chatellier με συντήρηση στην αρχή στο νερό και στη συνέχεια βρασμό, έδειξαν αύξηση του όγκου τους κατά τη παραμονή στο νερό και επαναφορά στους αρχικούς τους όγκους κατά τη διάρκεια του βρασμού. Εν τούτοις όλες οι τιμές που παρατηρήθηκαν βρίσκονται μέσα στα όρια που θέτει το αντίστοιχο πρότυπο EN 450.

Ο προσδιορισμός της μεταβολής του όγκου των τεφροπολτών με τη μέθοδο του αυτόκλειστου, η οποία δίδει τις μεταβολές όγκου τις οφειλόμενες στην ελευθέρα άσβεστο και στο μαγνήσιο, έδειξε μικρή αύξηση του όγκου των εξετασθέντων δειγμάτων, η οποία όμως είναι μέσα στα όρια που θέτει το αντίστοιχο πρότυπο (το ASTM C618) γι'αυτή τη δοκιμή.

II.) Από πλευράς χημικής σύστασης, τα εξετασθέντα δείγματα ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας, παρουσιάζουν περιεκτικότητα σε CaO και σε SO_3 υψηλότερη των ανώτατων επιτρεπτών ορίων που θέτουν οι κανονισμοί EN 450 και ASTM C618 για την ιπτάμενη τέφρα. Συνεπώς η προσθήκη αυτών των ιπταμένων τεφρών στο τσιμέντο θα συνοδεύεται από τη πιθανότητα εμφάνισης ανεπιθύμητων φαινομένων μεταβολής όγκου των παραγόμενων κονιαμάτων και διαβρωτικής δράσης στον οπλισμό του σκυροδέματος.

III.) Από τη μελέτη των χρόνων πήξης των εξετασθέντων δειγμάτων συμπεραίνουμε ότι από μόνη της η Ι.Τ., είναι δύσπηκτη, όταν όμως

πρόκειται για μίγματα αυτής με αναλογία τέφρας προς τσιμέντο τύπου Portland 1:1, οι χρόνοι πήξης είναι σαφώς καλλίτεροι.

IV.) Η μελέτη με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων $-X$ των κρυσταλλικών φάσεων που προέκυψαν κατά την ενυδάτωση των εξετασθέντων δειγμάτων, έδειξε ότι, σε όλα τα δείγματα στην αρχή της ενυδάτωσης δημιουργείται πορτλαντίτη, ο οποίος στη συνέχεια εξαφανίζεται. Εκτός από τον πορτλαντίτη, με τη παρέλευση του χρόνου εξαφανίζεται και ο ανυδρίτης ενώ σχηματίζεται ετρινγκίτης.

V.) Οι δοκιμές αντοχών σε κάμψη και θλίψη, που έγιναν στα τεφροκονιάματα έδειξαν τιμές πολύ χαμηλότερες από εκείνες του τσιμέντου Portland. Όταν όμως εξετάστησαν τα μικτά τεφροκονιάματα, με αναλογία τέφρας προς τσιμέντο τύπου Portland 1:1, τότε οι τιμές της αντοχής σε κάμψη, που επιτεύχθησαν ήταν ίδιες με αυτές του τσιμέντου, ενώ της αντοχής σε θλίψη ήταν ελαφρώς μικρότερες από εκείνες του τσιμέντου (οι τέφρες γύρω στα 55 N/mm^2 έναντι 60 για το τσιμέντο). Ταυτόχρονα στα μίγματα τσιμέντου –τέφρας ο ρυθμός ανάπτυξης των αντοχών που παρατηρήθηκε είναι μικρότερος από εκείνον του τσιμέντου Portland. Τα δείγματα No.1 και No.2 παρουσίασαν καλλίτερη μηχανική συμπεριφορά σε σχέση με το δείγμα No.3 και δεδομένου ότι το δείγμα No.3 από κοκκομετρικής απόψεως είναι χονδρότερο από τα άλλα δύο, υποθέτουμε ότι η καλή μηχανική συμπεριφορά των πρώτων, πιθανόν να έχει να κάνει με την λεπτότητά τους.

VI.) Η μεταβολή όγκου των τεφροκονιαμάτων στις νεαρές ηλικίες (μέχρι 24 ώρες), είναι αρνητική, όπως και του τσιμέντου. Τα καθαρά τεφροκονιάματα έχουν μεγάλη συρρίκνωση, ενώ όταν σε αυτά προστίθεται τσιμέντο η συρρίκνωση μειώνεται.

Σύμφωνα με τις παραπάνω διαπιστώσεις, ενδιαφέρον θα είχε η διερεύνηση των παραγόντων εκείνων στους οποίους οφείλονται οι μεταβολές του όγκου των τεφροπολτών κατά την ενυδάτωσή τους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Aimin Xu and Shondeep L.Sarkar. "Hydration and properties of fly ash concrete" *Mineral admixtures in concrete vol 4*. pp.175-191
2. Alexander K.M., (1955). "Activation of pozzolanic material by alkali", *Aus. J. Appl. Sci.* 6, No2 pp.224-229.
3. Annual Book of ASTM Standards, "Autoclave expansion of portland cement", *Section 4, Vol. 04.01, C 151-84, 1986*.
4. Annual Book of ASTM Standards, "Density of hydraulic cement" *Section 4, Vol. 04.01, C 188-84*.
5. Annual Book of ASTM Standards, "Standard test method for change in height at early ages of cylindrical specimens from cementitious mixtures", *Section 4, Vol. 04.01, C 827-95a*.
6. Berry E.E. and Malhotra V.M. (1986). "Fly ash in concrete", CANMET SP-85-3.
7. Bye G.C. (1983) "Portland cement", *composition, production and properties*, Pergamon Press, pp:7-15, 84.
8. Bogue R.H. and Lerch W., (1934). "Industrial engineering chemistry", *chapter 26*, p.837.

9. Berry E.E., Hemmings R.T., Langley W.S. and Carette G.G., (1989).
“Beneficiated fly ash: Hydration, Microstructure and Strength
Development in Portland cement systems”, *Third ICFSS, Trondheim, ACI
SP-114*: pp. 241-273.
10. Γαλανοπούλου Κ.(1996), Ε.Μ.Π. Διπλωματική εργασία pp:6-11.
11. Dudas M.J. and Warren C.J.,(1987). Submicroscopic Structure and
Characteristics of intermediate Calcium Fly Ashes, *MRS 113*:pp 309-316.
12. Diamond S., (1981). “The characterization of Fly Ashes”, *MRS-N*: pp.
12-23.
13. Diamond S., (1986). “The microstructure of cement paste in concrete”,
8th ICCC, Rio de Janeiro, pp.122-147.
14. Ducreux R., Jarrige A., (1962), “Influence of fineness of Fly Ash on
behavior of Fly Ash Cement.” *Silicat. Ind.*27, No.11 pp:517-529.
15. Entin Z.B, E.T.Yashina, G.G.Lepeshenkova, N.Z.Ryazantseva, (1974)
“Hydration et durcissement du ciment avec addition de cendres volantes”.
VI Congress international de la chimie des ciments pp: 1-11.
16. ΕΛΟΤ, EN 196.1 ‘Προσδιορισμός αντοχών’, *Μέθοδοι δοκιμής τσιμέντου*
1987.
17. ΕΛΟΤ, EN 196.2 ‘ Χημική ανάλυση τσιμέντου’, *Μέθοδοι δοκιμής*
τσιμέντου, 1987.

18. ΕΛΟΤ, EN 196.3 'Προσδιορισμός χρόνου πήξης και σταθερότητας όγκου' *Μέθοδοι δοκιμής τσιμέντου*, 1987.
19. EN 451-2, "Methods of testing fly ash –fineness by wet sieving, 1991.
20. Fisher G., Prentice B., Pagaini R.C., Biergman C., Mc Farland A.R. (1977). "Sized-dependance of the physical and chemical properties of coal and fly ash".
21. Φτίκος Χ., Τσίμας Σ., Μαρσέλος Ν., Καλός Γ., Μπατζιάς Φ., Ιορδάνης Π. (1985). "Μελέτη των δυνατοτήτων αξιοποίησης των ελληνικών ιπτάμενων τεφρών", Τ.Ε.Ε. pp:11-42.
22. Goca W., (1959). "Activation of Fly Ash with HCl", *Cem.Wapno-Gips*. 24: No.5, pp.302-307.
23. Haque M.N., Langan B.W., Ward M.A., (1984). "High Fly Ash Concretes", *Journal of American Concrete Institute*, 81, No.1, pp:54-60.
24. Hedegaard S.E, Hansen T.C., (1992). "Mpdified water /cement ratio law for compressive strength of Fly Ash Concretes", *Materials and structures*, 1992, 25, pp:273-283.
25. Ίτσκος Σ.Γ. (1992). "Διαφοροποίηση του λιγνίτη Αναργύρων και της παραγόμενης ιπτάμενης τέφρας στα κοκκομετρικά τους κλάσματα". *Ημερίδα Κοζάνης, Δ.Ε.Η.*
26. Indian Standards Institution, New Delhi (1968) ,*Methods of test for pozzolanic materials (first revision)*: pp. 13-21.

27. Joshi R.C. and B.K.Marsh, (1987), "Effect of a sub-bituminous Fly Ash and its properties as sulfate resistance of sand cement mortars". *Journal of durability of building materials*, 4 pp: 271-276.
28. Joshi R.C. and Lohtia R.P. "Types and properties of Fly Ash", *Mineral admixtures in concrete*, vol 4 pp:119-129.
29. Jarrige (1971) "*Les cendres volants*" p:56.
30. Κασσελούρη Β. (1977). "Η επίδρασις διαφόρων ποζολανικών προσθέτων κατά την ενυδάτωσιν του οξειδίου του μαγνησίου εις τσιμέντα εμπεριέχοντα τούτο μέχρι και 10%", *Διατριβή επί διδακτορία. Ε.Μ.Π. 1977*. pp: 10-33.
31. Kokubu M. (1965). "Fly ash and fly ash cement", *fifth I.C.C.C., Tokyo* : pp: 75-113.
32. Kovacs R. (1976), "Utilization des cendres volantes en hongrie", *Proceedings fourth int. ash utilization St. Luis* pp.70-79.
33. Κωστάκης Γ. (1988), "Κεφάλαια ακτινοσκοπίας κρυστάλλων", *Σημειώσεις για τους σπουδαστές του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης*. pp: 29-32.
34. Lafuma H., (1958). "The influence of grinding upon the pozzolanic properties of Fly Ash", *pap. No.R107, Sixth international congress on Large Dams, New York Bull. NO.284*: pp.123.
35. Lea F.M, (1970). "The chemistry of cement and concrete", *Edward Arnold Publishers Limited , London 3rd edition* : p.431.

36. Λιάτης Θ. (1984), 'Εισηγητική ανασκόπηση για την αξιοποίηση της Ιπτάμενης Τέφρας' ΔΙΗΜΕΡΙΔΑ Δ.Ε.Η. Πτολεμαΐδα.
37. Majko R. (1997). "Coal combustion byproducts",
http://www2.interaces.com/fly_ash/enter.html
38. Marsh B.K. and Day R.L, (1988). "Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes", *Cem. Conc. Res.*, 18: pp:301-310.
39. Mather B. (1996), "Ettringite technology", *Cement and Concrete Research*, Vol 26, No.6, pp:1001-1024.
40. Majumdar S.K., (1968). "Coals for thermal power station and disposal of Fly Ash", *Proc.Sem. Use of fly ash in civil eng.works* (organized by CBRI, Roorkee), Calcutta, 2:pp.43-57.
41. Massazza M., (1980). "Structure of pozzolane and Fly Ash and the hydraulic reaction of pozzolanic and Fly Ash cements", *7th International congress on the chemistry of cement. Volume 3, theme IV Paris 1980.*
42. Μαλαμή Χ., (1997) ' Αξιοπιστία μεθόδων χημικής ανάλυσης Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας', *E.K.E.T. 1997*, pp:1-10.
43. Mehta P.K. (1988), "Effect of fly ash composition on sulfate resistance of cement", *ACI J*, 83, pp:994-1000.
44. Murat M. Negro A., (1974). "Quelques exemples d'utilisation de la microscopie electronique a balayage pour l'etude morphologique des materianx vitreux", pp. 403-418.

45. Ost B.W., (1997), "Sulfate resistance of ettringite cements", *World cement Research and Development*, June '97.
46. Pako J., Kovacs R. (1974), "utilization de derivatographe pour l'étude des ciments aux cendres volantes", *Thermol. Analysis 3 pra. Fourth ICTA, Budapest* pp. 459-470.
47. Papayianni J., (1987). "An investigation of the pozzolanicity and hydraulic reactivity of a high lime Fly Ash", *Mag. Conc. Res.*, 39: pp. 19-28.
48. Παπαγιάννη Ι.-Παπαδοπούλου (1983). "Η τέφρα Πτολεμαΐδας στο χώρο των δομικών υλικών". *Δημερίδα Πτολεμαΐδας, Δ.Ε.Η.*
49. Παρισάκης Γ.Κ.(1981). "Χημεία και τεχνολογία τσιμέντου" pp:90-180.
50. Pozzolanic: <http://www.flyash.com>
51. Ravina D. (1981). "Production and collection of fly ash for use in concrete", MRS-N:pp.2-11.
52. Rehsi S.S. "Portland fly ash cement", *Mineral admixtures in concrete*, vol 4, pp:156-167.
53. Rehsi S.S., (1981). "Building materials from Indian Fly Ash", *G.S. Jain & Associates Roorkee*: p.7
54. Τάσιος Θ.Π., Οικονόμου Χ.Μ. (1983). "Ελληνικές υπάμενες τέφρες στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα". *Δημερίδα Πτολεμαΐδας, Δ.Ε.Η.*

55. Taylor H.F.W. (1964). "The chemistry of cements" *Vol. I. Academic press (London) 1964* pp:2-12.
56. Thomas M.D.A. and D.J.Harrison, (1991). "A comparison of the properties of Fly Ash from ordinary and low NO_x burners." *Blended Cements in Construction*: London, pp: 56-63.
57. Τσιμπούκη Ζ., (1997). "Φαινόμενα μεταβολής όγκου κατά την ενυδάτωση της Ιπτάμενης Τέφρας", *E.K.E.T. 1997*.
58. Teoranu I., Dumitrescu C., (1982), "Mechanisms of controlled expansion cements hardening", *Cement and Concrete research, Vol 12*, pp:141-151.
59. Whiston C. (1987), "X- Ray methods" *pbl. On behalf of ACOL, Thames Polytechnic London*, pp: 60-82.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: Χημική ανάλυση με υόματα

Κόκκος		No.1	No.2	No.3
R45 µm, Άφρα	%	15.3	21.24	27.5
R45 µm, υφρ R45	%	21.24	15.3	33.6

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2: Χημική ανάλυση με 1 µm

1 µm		No.1	No.2	No.3
R 200 µm	%	0.00	0.00	0.00
R 90 µm	%	0.00	0.00	1.40
R 45 µm	%	13.54	14.41	21.40
Μέση τιμή		13.54	14.41	20.31

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. ΟΙ ΠΙΝΑΚΕΣ ΤΩΝ
ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4: Χημική ανάλυση των ΣΤ (ανάλογα με ΧΡΕ)

	No.1	No.2	No.3
SiO ₂	37.3	38.96	35.75
Al ₂ O ₃	17.50	18.9	15.00
Fe ₂ O ₃	4.50	3.45	3.50
CaO	26.00	25.1	29.57
MgO	1.57	1.30	1.70
K ₂ O	1.34	1.40	1.20
LOI	4.02	1.96	7.38
Σύνολο	93.17	99.31	99.84

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.1: *Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα*

Κόσκινα		No.1	No.2	No.3
R45 μm , Alpine	%	15,3	21,84	27,5
R45 μm , υγρό EN 451	%	21,24	15,3	32,6

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.2: *Κοκκομετρική ανάλυση με Laser*

Laser		No.1	No.2	No.3
R 200 μm	%	0,00	0,00	0,00
R 90 μm	%	0,00	0,00	3,40
R 45 μm	%	13,54	14,43	21,40
Μέση διάμετρος	μm	20,34	20,80	26,37

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.3: *Πυκνότητα κατά ASTM C188/84*

		No.1	No.2	No.3
Πυκνότητα	gr/cm^3	2,65	2,70	2,48

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.4: *Χημική σύσταση των Ι.Τ. (ανάλυση με XRF)*

	No.1	No.2	No.3
SiO ₂	37,2	38,96	35,75
Al ₂ O ₃	17,50	18,9	15,00
Fe ₂ O ₃	4,50	5,45	3,80
CaO	26,00	25,1	29,37
MgO	1,57	1,80	1,76
K ₂ O	1,34	1,40	1,20
LOI	4,62	1,98	7,08
SO ₃	5,37	5,72	5,88
Total	101,1	99,31	99,84

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.5: *Αδιάλυτο υπόλειμμα*

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
IR (HCl, NaCO ₃)	26,88	27,00	24,53
IR (HCl, KOH)	11,82	12,05	11,21

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.6: *Απώλεια πύρωσης στους 1000⁰C*

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
LOI (1000 ⁰ C)	4.48	1.98	7.03

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.7: *Σύγκριση των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων με τα όρια διεθνών προτύπων*

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>	<i>Όρια ASTM</i>	<i>Όρια EN450</i>	<i>Όρια U.K.</i>
<i>LOI max.</i>	4,62	3.05	7,08	10%	5%	7%
<i>SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃ min</i>	59,2	63,1	54,5	70%		
<i>MgO max.</i>	1,6	1,8	1,7			4%
<i>SO₃ max.</i>	5,4	5,7	5,8	4%	3%	2%
<i>Total CaO max.</i>	26,0	25,1	29,3		10%	
<i>R45,υγρής κοσκίνισης max.</i>	21,2	15,3	32,6		40±8%	

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.8: *Νερό% κανονικής πλαστικότητας*

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
<i>Τεφροπολτοί</i>	34.2	39.0	31.0
<i>Μίγματα 50-50 με Ι45</i>	30.2	32.6	27.6
<i>Ι45</i>	26.4		

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.9: Χρόνοι αρχής και τέλους πήξης σε minutes

	<i>Min</i>	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
<i>Τεφροπολτοί</i>	Αρχή	245	195	95
	Τέλος	290	325	175
<i>Μίγματα 50-50 με I45</i>	Αρχή	130	180	115
	Τέλος	160	200	140
<i>I45</i>	Αρχή 115	Τέλος 135		

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.10: φυσική διόγκωση σε δακτύλιους *Le Chatellier*

<i>Χρόνος Παραμονής</i>	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
0-3h	-3.75	-3.00	-2.75
0-19h	-3.75	-2.75	-3.00
0-24h	-3.75	-3.00	-3.50
0-48h	-3.50	-2.50	-3.00
0-72h	-3.50	-2.25	-2.75
0-142h	-3.25	-2.00	-3.00

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.13: Εξάπλωση κονιαμάτων σε mm.

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>	<i>I 45</i>
<i>Τεφροκονιάματα με W/C=0.5</i>	85.0	71.0	82.5	
<i>Μικτά κονιάματα 50-50 με W/C=0.5</i>	86.5	72.0	83.0	
<i>I 45</i>				107.5

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.11: διόγκωση σε δακτύλιους *Le Chatellier*

<i>Soudness Le Chatellier</i> (mm)	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
<i>Τέφρες</i>			
(συντήρηση στο νερό) 0-48h	27.2	16.5	13.2
μετά το βρασμό	0.3	1.5	1.8
<i>Μίγματα 50-50 με I45</i>			
(συντήρηση στο νερό) 0-3h	-1.16	0.0	-0.7
0-6h	-0.7	1.6	-0.8
0-24h	0.8	4.5	-0.7
μετά το βρασμό	0.15	0.3	0.2
<i>I45</i>			
(συντήρηση στο νερό) 0-3h	-1.2		
0-6h	-0.8		
0-24h	-0.8		
μετά το βρασμό	0.33		
(συντήρηση τον υγρό θάλαμο) 0-3h	-1.3		
0-6h	-1.5		
0-24h	-1.5		
μετά το βρασμό	0		

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.12: Διόγκωση % με τη μέθοδο του αυτόκλειστου

<i>Υλικό</i>	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
<i>Τέφρες : διόγκωση %</i>	0.13	0.12	0.16
<i>Ξεκαλούπωμα στις 48h.</i>			
<i>Μίγματα 50-50 με I45</i>	0.071	0.140	0.084
<i>Τσιμέντο I45</i>	0.16		

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.14: Αντοχές δοκιμίων τεφροκονιαμάτων σε κάμψη

Τεφροκονιάματα	No.1	No.2	No.3
Νερό %	57.8	61.1	57.8
3 ημέρες N/mm^2	0.0	0.0	0.0
7 ημέρες N/mm^2	1.0	0.0	0.0
28 ημέρες N/mm^2	2.9	1.8	1.8
90 ημέρες N/mm^2	3.0	2.2	2.4
180 ημέρες N/mm^2	3.9	2.8	2.8

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.15: Αντοχές δοκιμίων τσιμέντων Ι 45 σε κάμψη

Τσιμέντο Ι45	
1 ημέρα N/mm^2	4.9
2 ημέρες N/mm^2	5.9
3 ημέρες N/mm^2	6.6
7 ημέρες N/mm^2	8.1
28 ημέρες N/mm^2	8.7
90 ημέρες N/mm^2	9.0
180 ημέρες N/mm^2	9.1

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.16: Αντοχές δοκιμίων μικτών κονιαμάτων με $w/c = 0.5$

	No.1	No.2	No.3
3 ημέρες N/mm^2	3.2	2.9	3.0
7 ημέρες N/mm^2	4.6	4.3	3.7
28 ημέρες N/mm^2	7.7	7.4	6.8
90 ημέρες N/mm^2	9.1	9.0	8.7
180 ημέρες N/mm^2	9.4	9.5	8.9

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.17:

Αντοχές δοκιμίων μικτών κονιαμάτων 50%-50% με εξάπλωση 110

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
Νερό %	53.3	55.6	53.3
3 ημέρες N/mm^2	3.0	2.7	2.0
7 ημέρες N/mm^2	4.3	3.7	3.2
28 ημέρες N/mm^2	7.9	6.8	5.8
90 ημέρες N/mm^2	9.6	8.7	8.4
180 ημέρες N/mm^2	9.5	8.7	9.0

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.18: *Αντοχή σε θλίψη τεφροκονιαμάτων*

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
3 ημέρες N/mm^2	1.0	0.8	0.6
7 ημέρες N/mm^2	4.0	2.3	1.3
28 ημέρες N/mm^2	11.4	6.1	5.3
90 ημέρες N/mm^2	15.9	11.3	9.1
180 ημέρες N/mm^2	19.2	15.4	10.4

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.19: *Αντοχή σε θλίψη μικτών κονιαμάτων 50-50 με εξάπλωση 110*

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
3 ημέρες N/mm^2	13.4	12.6	8.0
7 ημέρες N/mm^2	22.2	20.3	14.9
28 ημέρες N/mm^2	38.7	36.3	29.1
90 ημέρες N/mm^2	49.7	47.5	39.5
180 ημέρες N/mm^2	55.3	52.4	46.0

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.20: *Αντοχή σε θλίψη μικτών κονιαμάτων 50-50 με w/c=0.5*

	<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
3 ημέρες N/mm ²	15.5	16.2	9.9
7 ημέρες N/mm ²	24.6	24.4	17.4
28 ημέρες N/mm ²	41.6	40.7	33.8
90 ημέρες N/mm ²	53.3	53.7	44.6
180 ημέρες N/mm ²	58.8	56.6	48.7

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.21: *Αντοχή σε θλίψη δοκιμίων τσιμέντου Ι 45*

	<i>I 45</i>
1 ημέρες N/mm ²	22.2
2 ημέρες N/mm ²	30.6
3 ημέρες N/mm ²	35.8
7 ημέρες N/mm ²	41.9
28 ημέρες N/mm ²	52.1
90 ημέρες N/mm ²	56.4
180 ημέρες N/mm ²	59.8

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.22: *Μεταβολή % ύψους, κυλινδρικών δοκιμίων τεφροκονιαμάτων*

		<i>No.1</i>	<i>No.2</i>	<i>No.3</i>
<i>Τεφροκονιάματα</i>	30 min	-0,5	-0,49	-0,42
	1h	-0,81	-0,68	-0,77
	2h	-1,22	-0,68	-1,76
	3h	-1,3	-0,82	-1,84
	4h	-1,31	-0,91	-1,86
	4h+30 min	-1,33	-0.93	-1.86
	24h	-1.5	-1.0	-1.88

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.23: μεταβολή ύψους δοκιμίων μικτών κονιαμάτων 50-50 με τσιμέντο Ι45 και με $w/c=0,5$

		No.1	No.2	No.3
Μικτά κονιάματα με λόγο νερού 0,5	30 min	-0,3	-0,41	-0,35
	1h	-0,5	-0,53	-0,43
	2h	-0,57	-0,57	-0,47
	3h	-0,57	-0,57	-0,49
	4h	-0,57	-0,57	-0,50
	4h +30 min	-0,59	-0,59	-0,50
	24h	-0,6	-0,6	-0,50

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.24: μεταβολή ύψους δοκιμίων μικτών κονιαμάτων 50-50 με τσιμέντο Ι45 με εξάπλωση 110

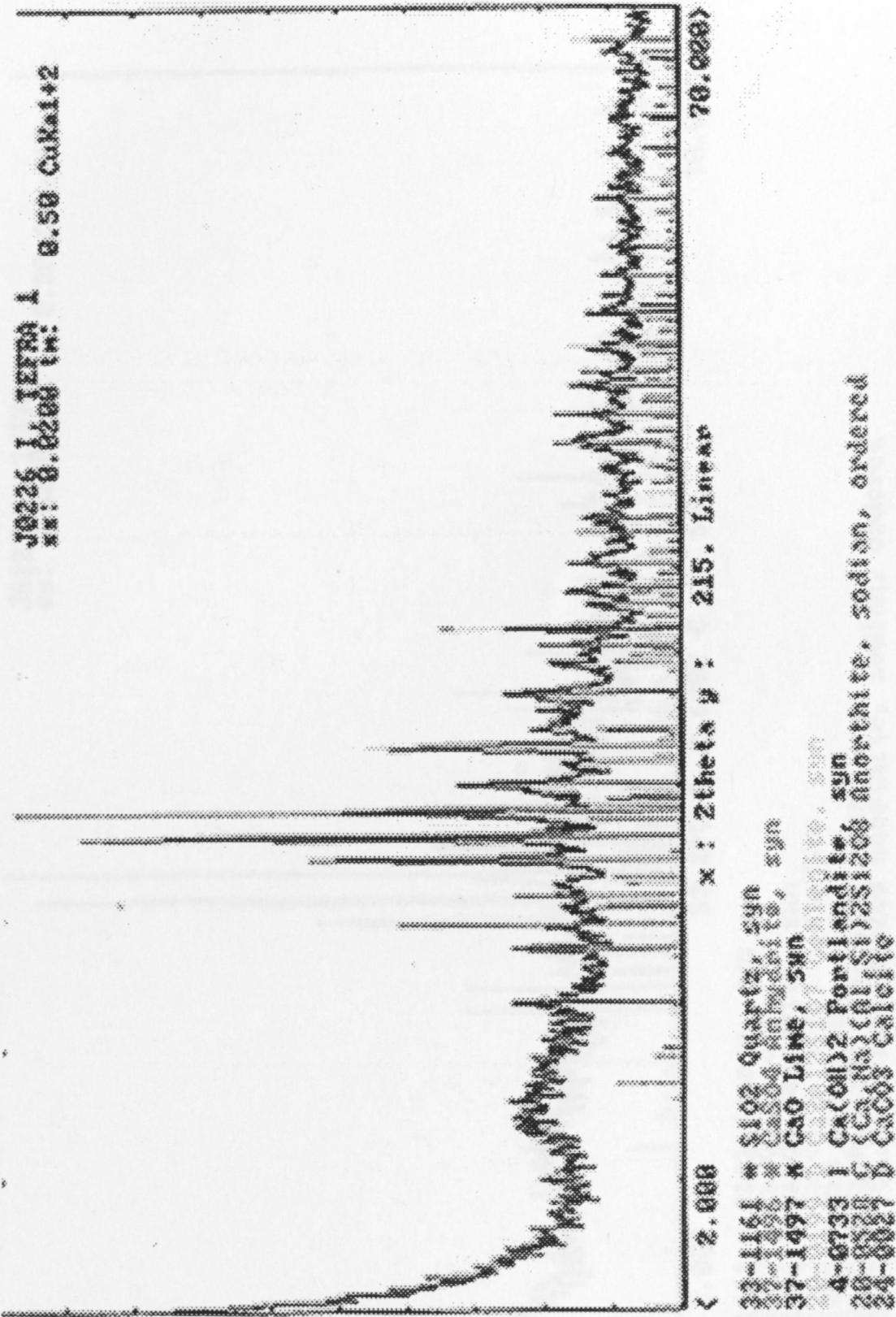
		No.1	No.2	No.3
Μικτά κονιάματα με εξάπλωση 110	30 min	-0,42	-0,56	-0,52
	1h	-0,69	-0,93	-0,67
	2h	-0,82	-1,08	-0,78
	3h	-0,86	-1,09	-0,79
	4h	-0,86	-1,09	-0,80
	4h+30 min	-0,86	-1,09	-0,80
	24h	-0,86	-1,09	-0,80

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι.25: μεταβολή ύψους κυλινδρικών δοκιμίων τσιμέντου Ι45

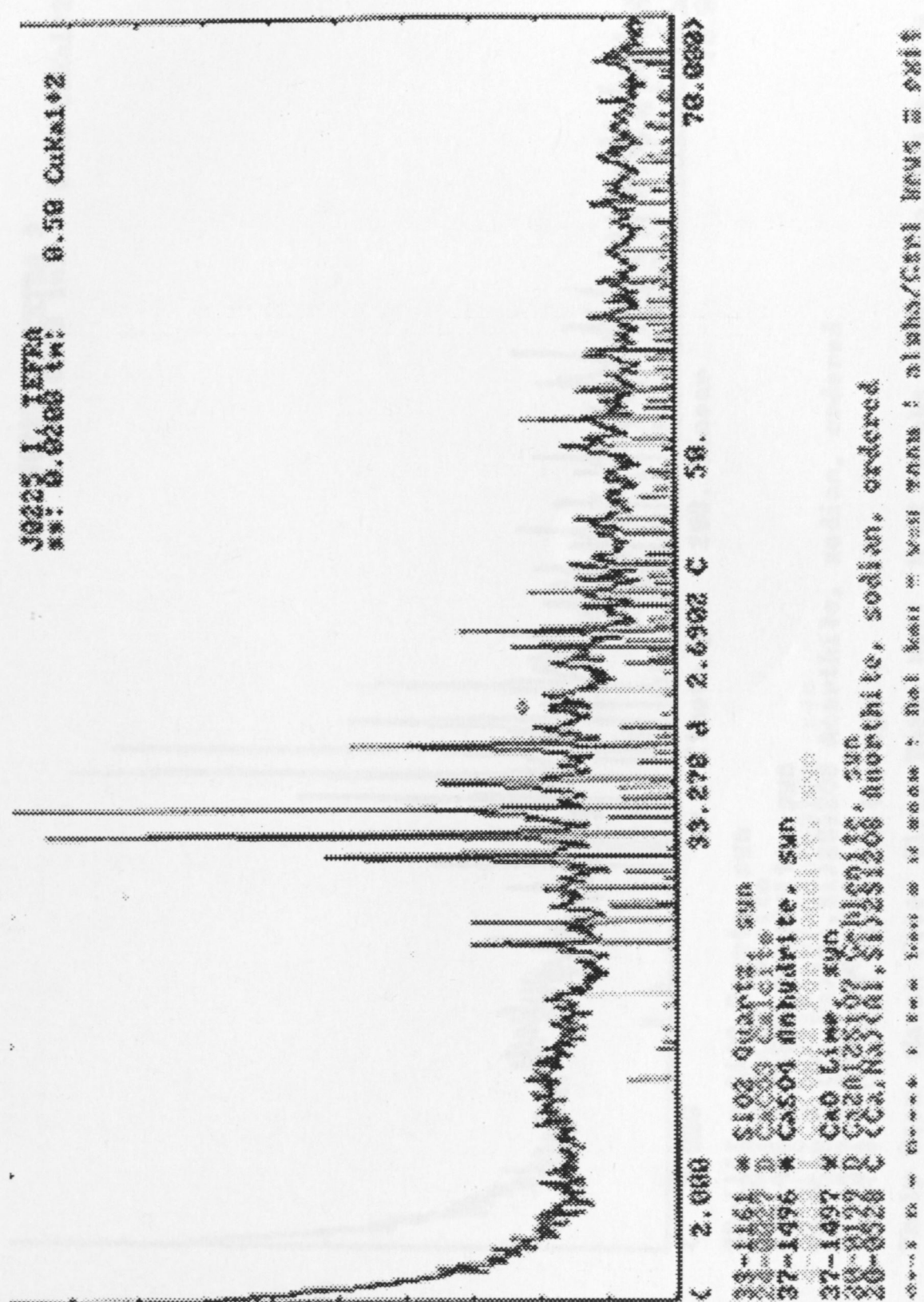
	I45
30 min	-0,63
1h	-0,75
2h	-0,75
3h	-0,75
4h	-0,75
4h+30min	-0,75
24h	-0,75

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

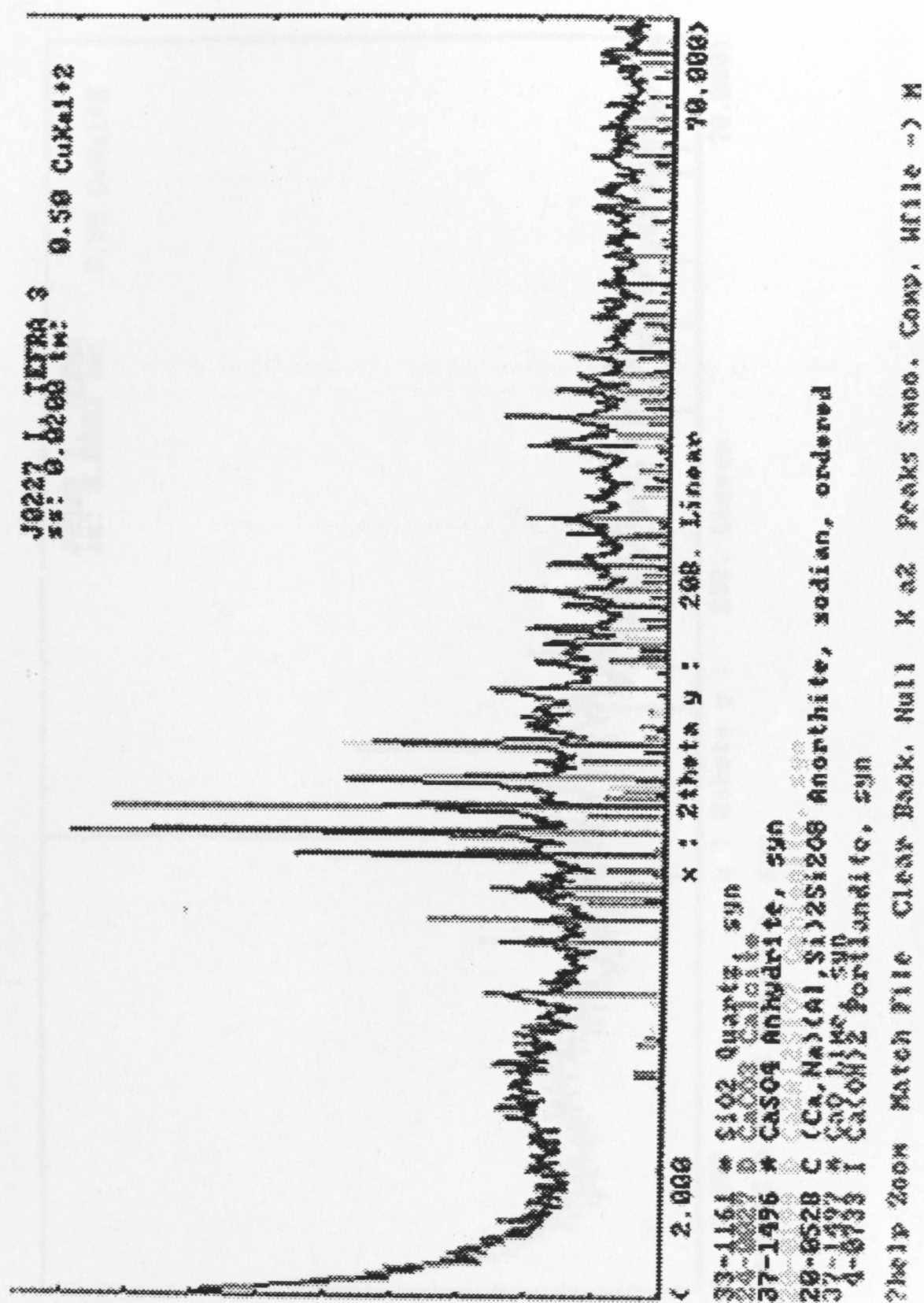
II. ΤΑ ΑΚΤΙΝΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ **ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΩΝ** **ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ**



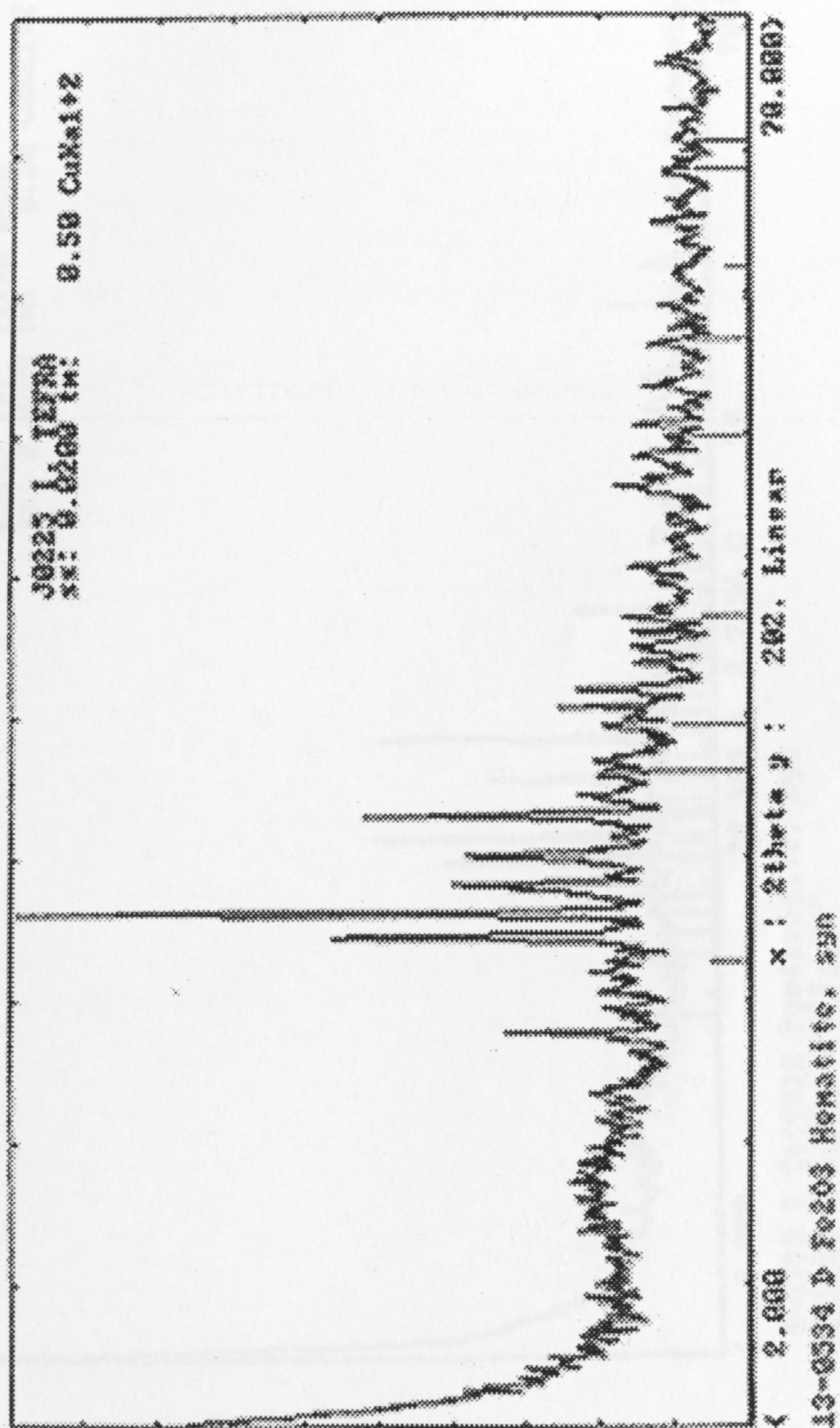
ΕΙΚΟΝΑ II.1: Ακτινογράφημα άνυδρης I.T.II. No.1



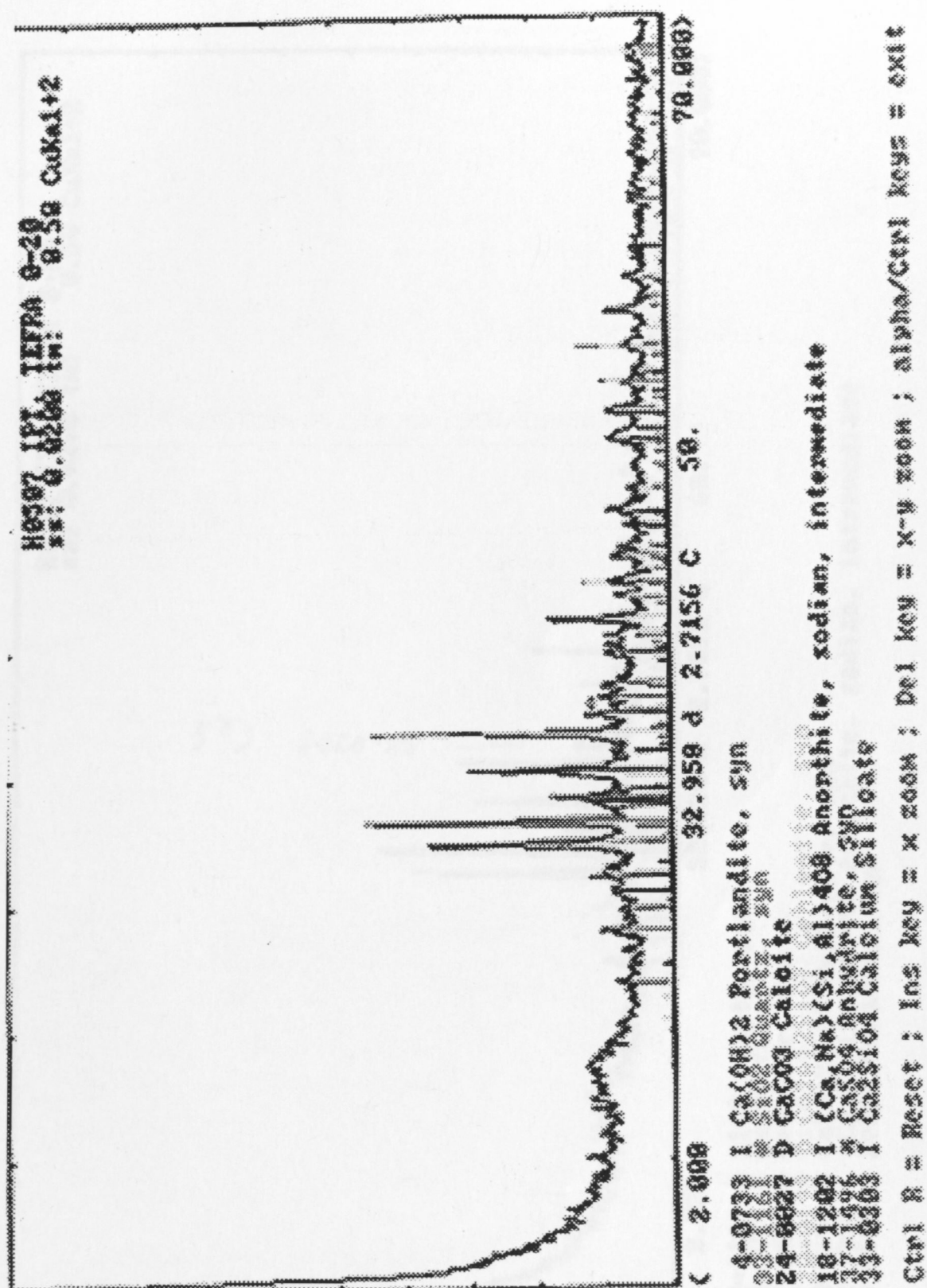
ΕΙΚΟΝΑ Π.2: Ακτινογράφημα άνδρος Ι.Τ.Π. Νο.2



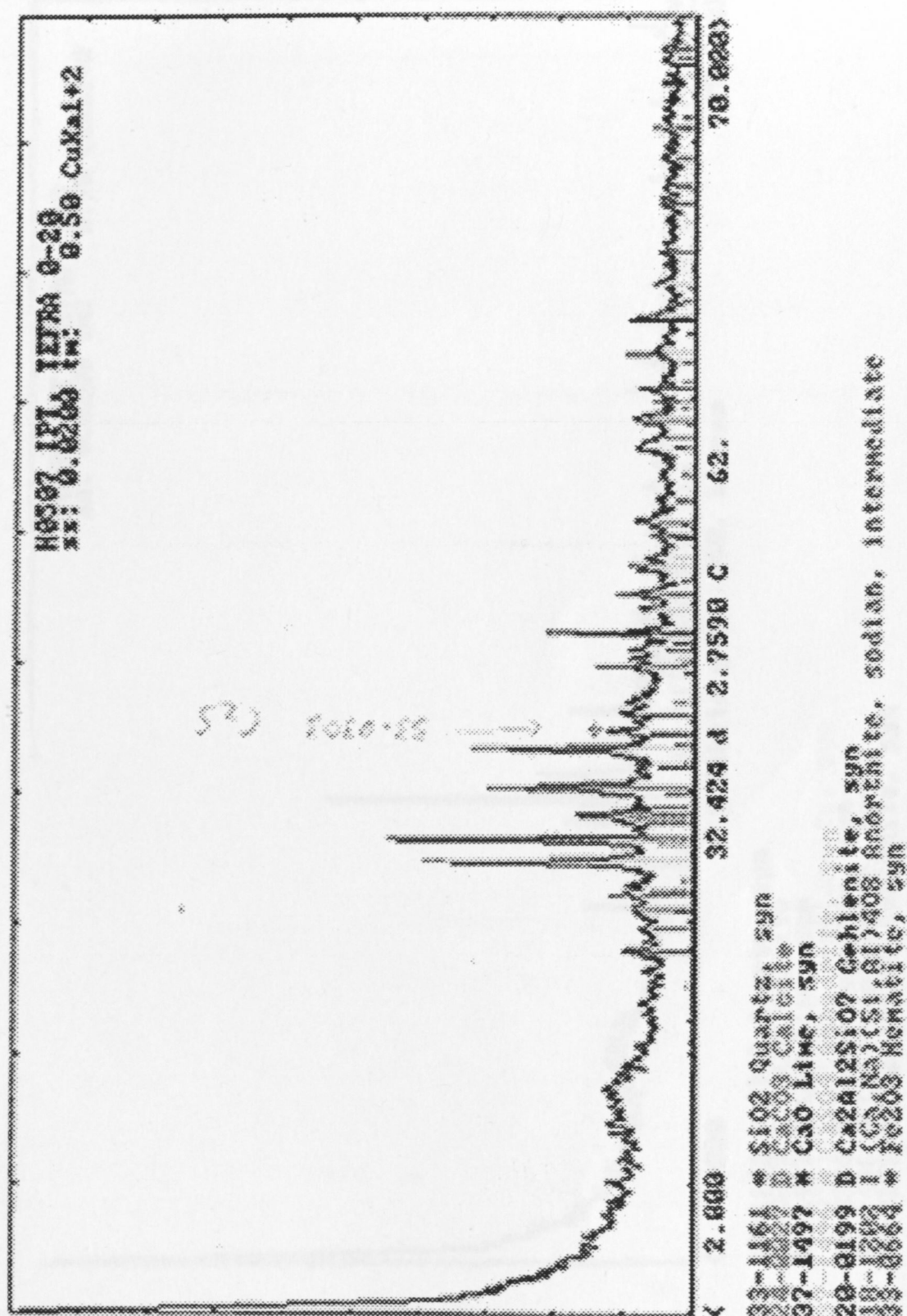
ΕΙΚΟΝΑ Π.3: Ακτινογράφημα άνυδρης Ι.Τ.Π. Νο.3



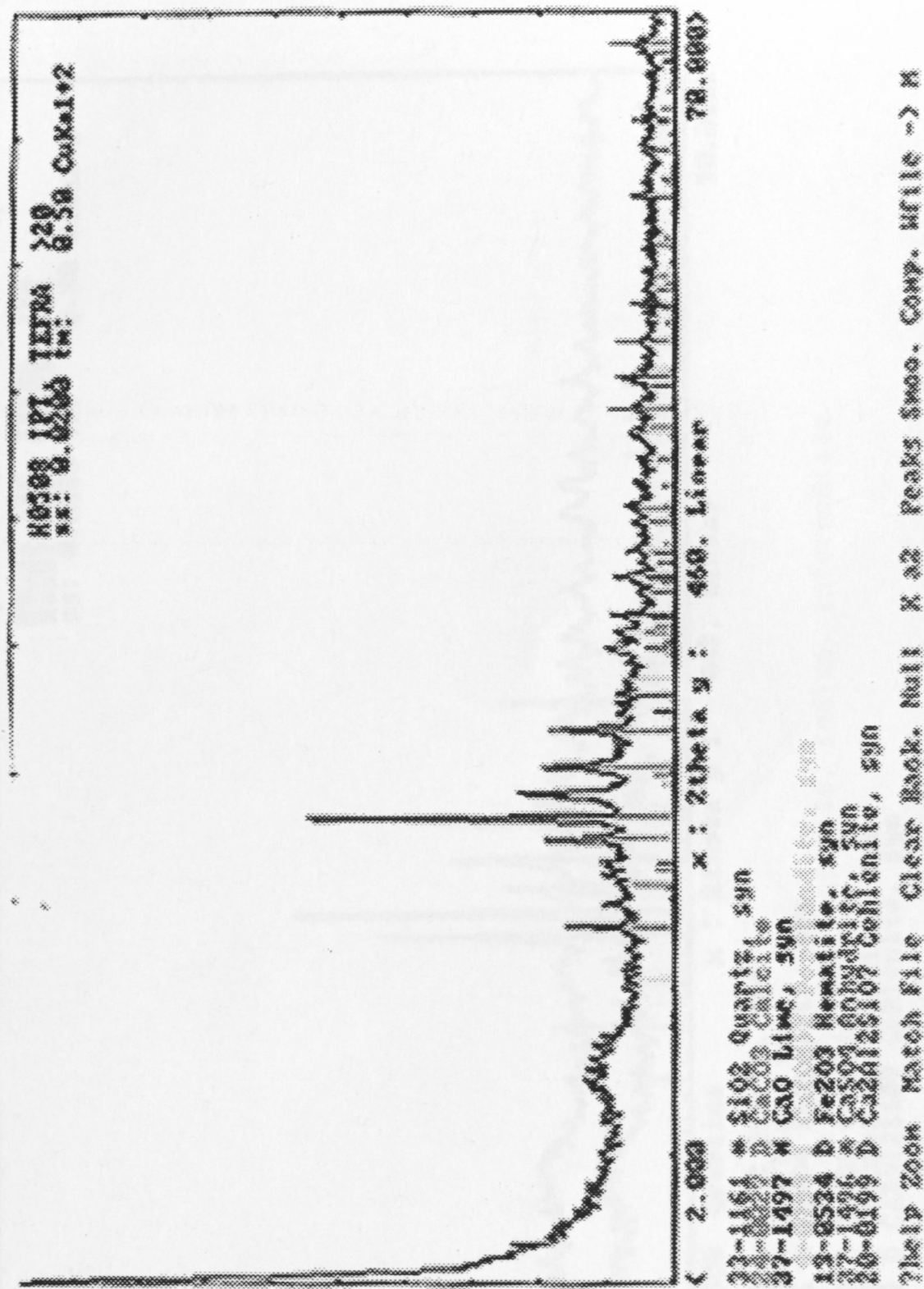
ΕΙΚΟΝΑ Π.4: Ακτινογράφημα Ι.Τ.Π. Νο.2 όπου διακρίνεται η παρουσία του αιματίτη



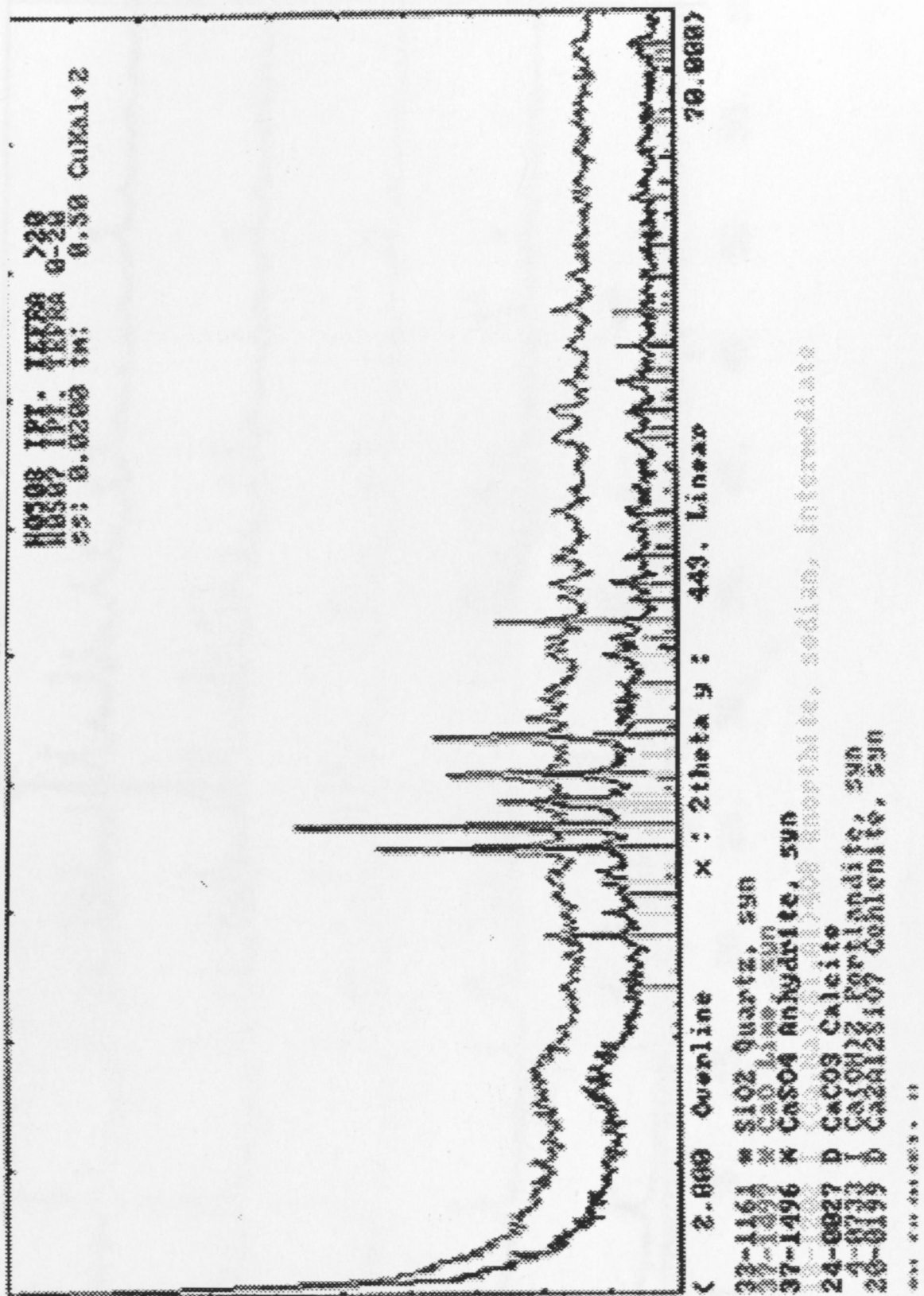
ΕΙΚΟΝΑ II.5: Ακτινογράφημα κοκκομετρικού κλάσματος 0-20 μ m της άνωδρης I.T.II. Νο.2



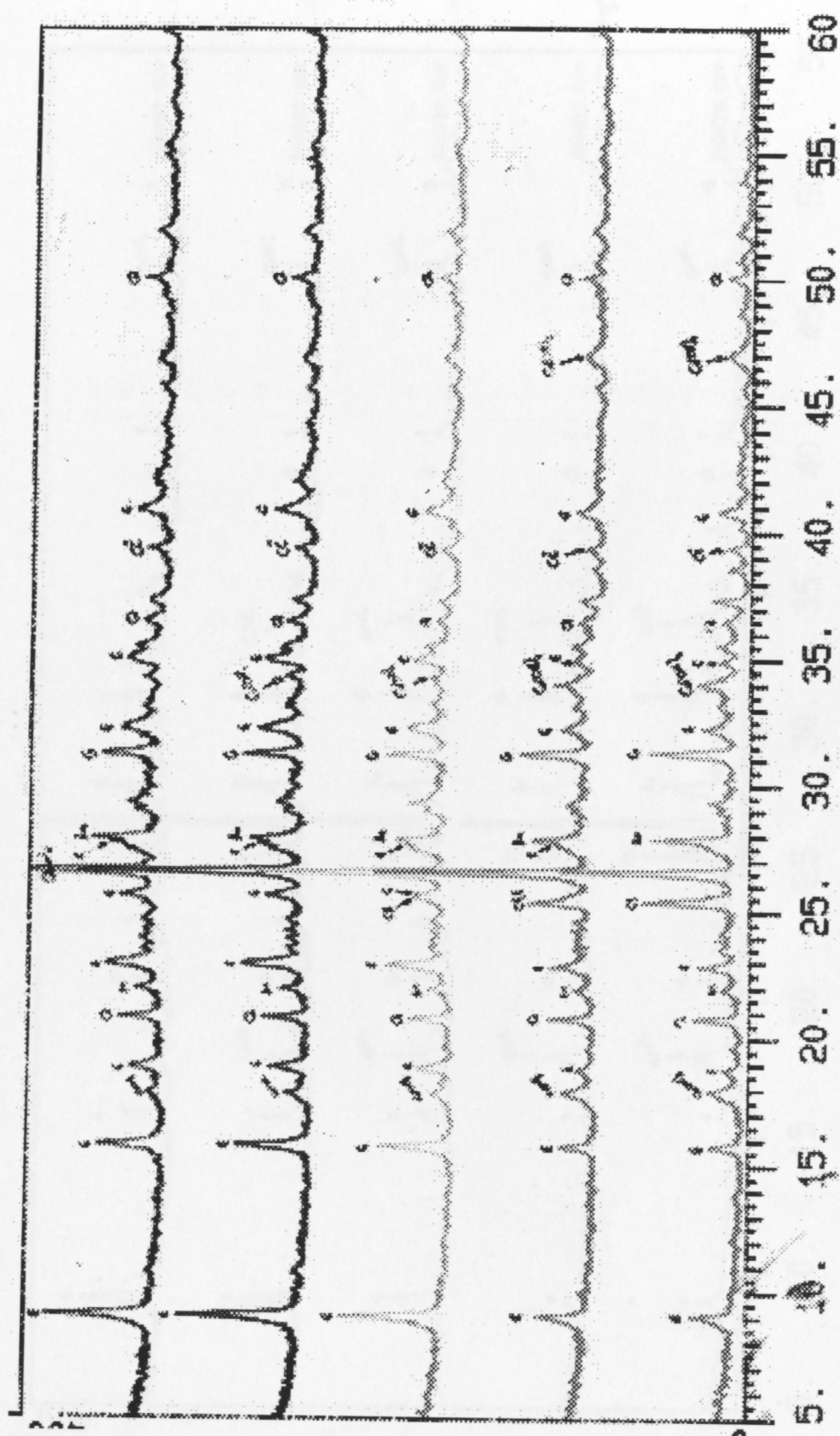
ΕΙΚΟΝΑ II.6: Ακτινογράφημα κοκκομετρικού κλάσματος 0-20μm της άνδρης I.T.II. No.2, όπου διακρίνεται το C₂S



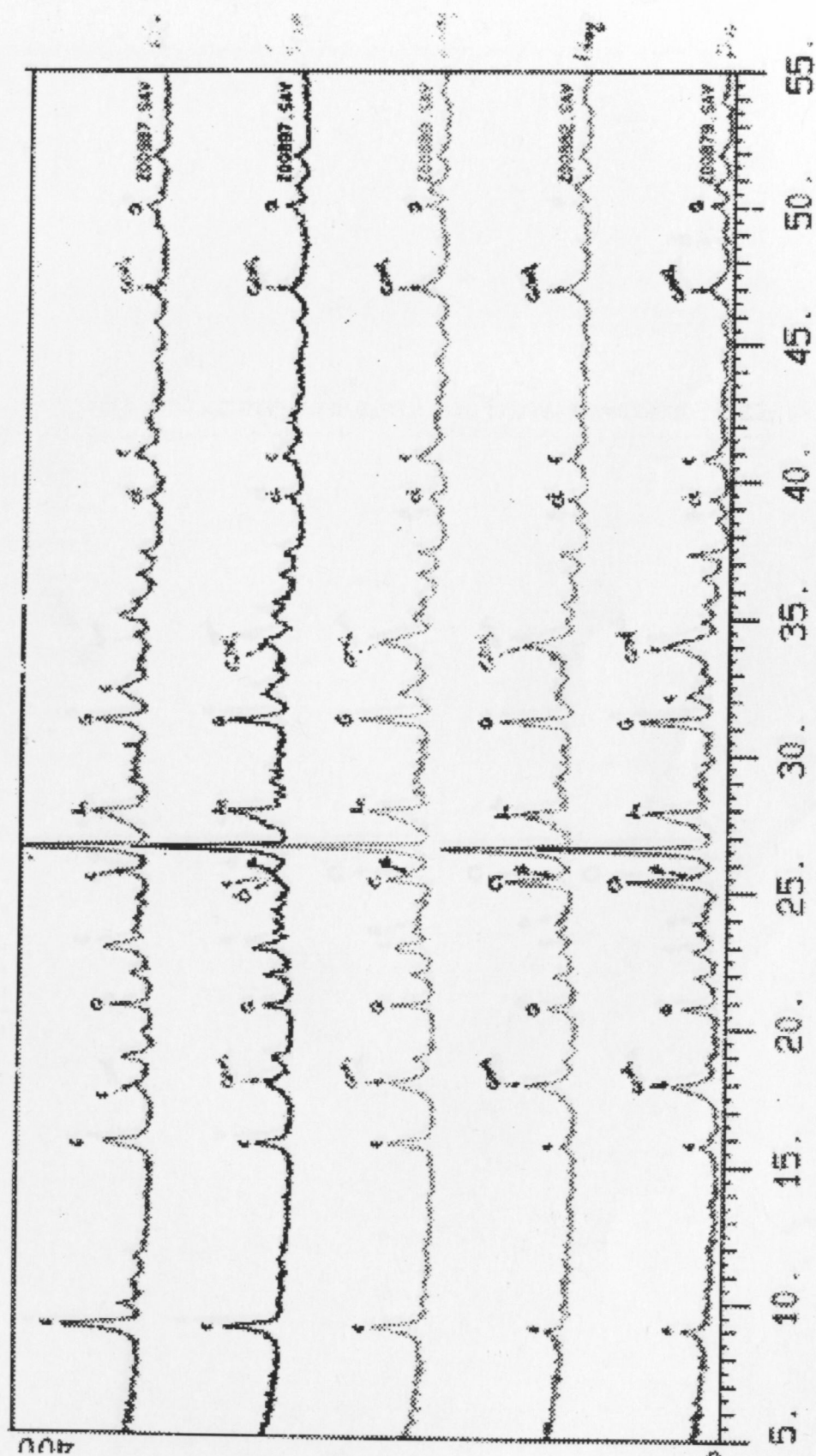
ΕΙΚΟΝΑ Π.7: Ακτινογράφημα κοκκομετρικού κλάσματος >20µm της Ι.Τ.Π. Νο.2



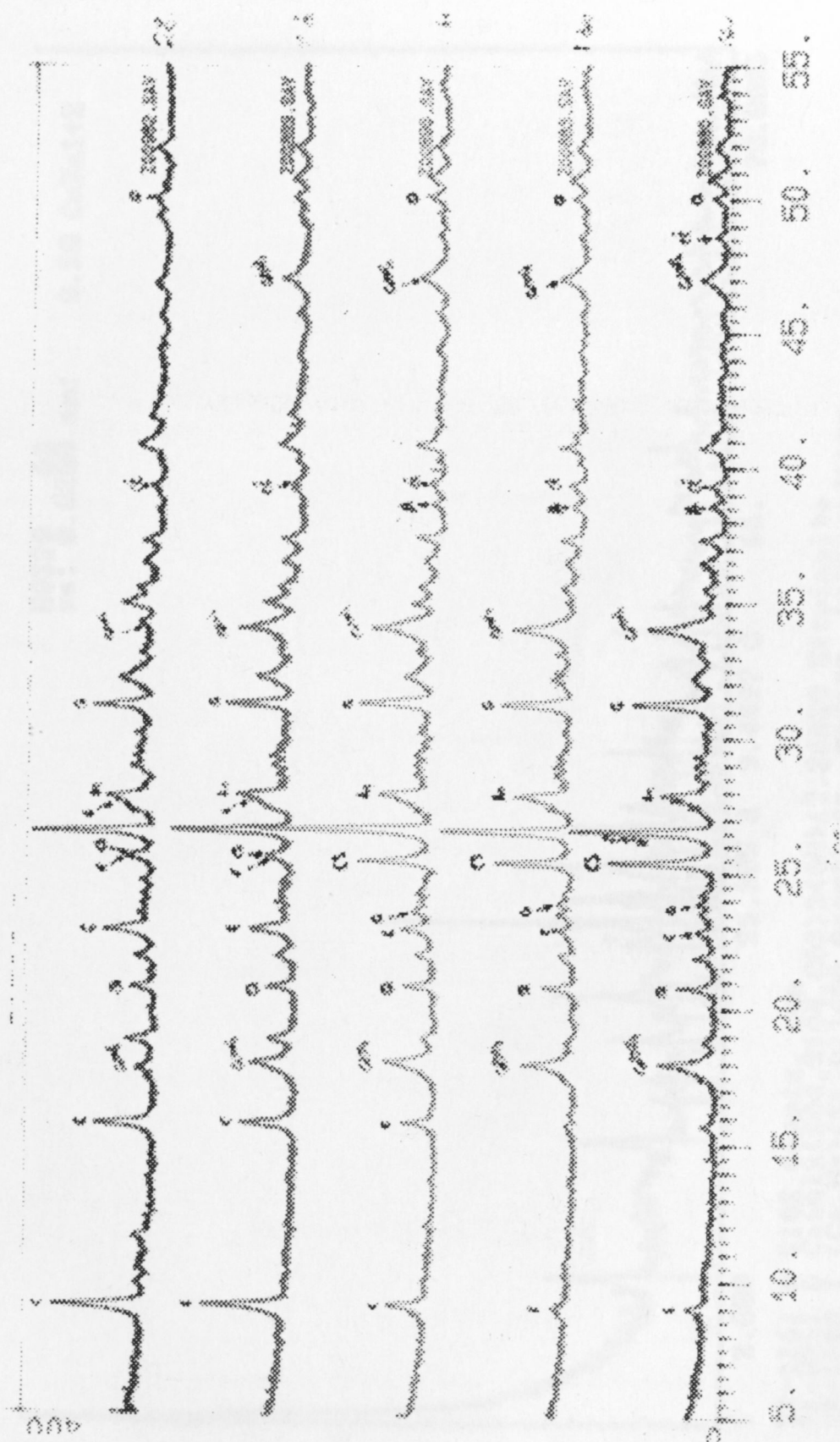
ΕΙΚΟΝΑ Π.8: Συγκριτικό ακτινογράφημα των κοκκομετρικών κλασμάτων 0-20 και >20 μm της I.T.P. No.2



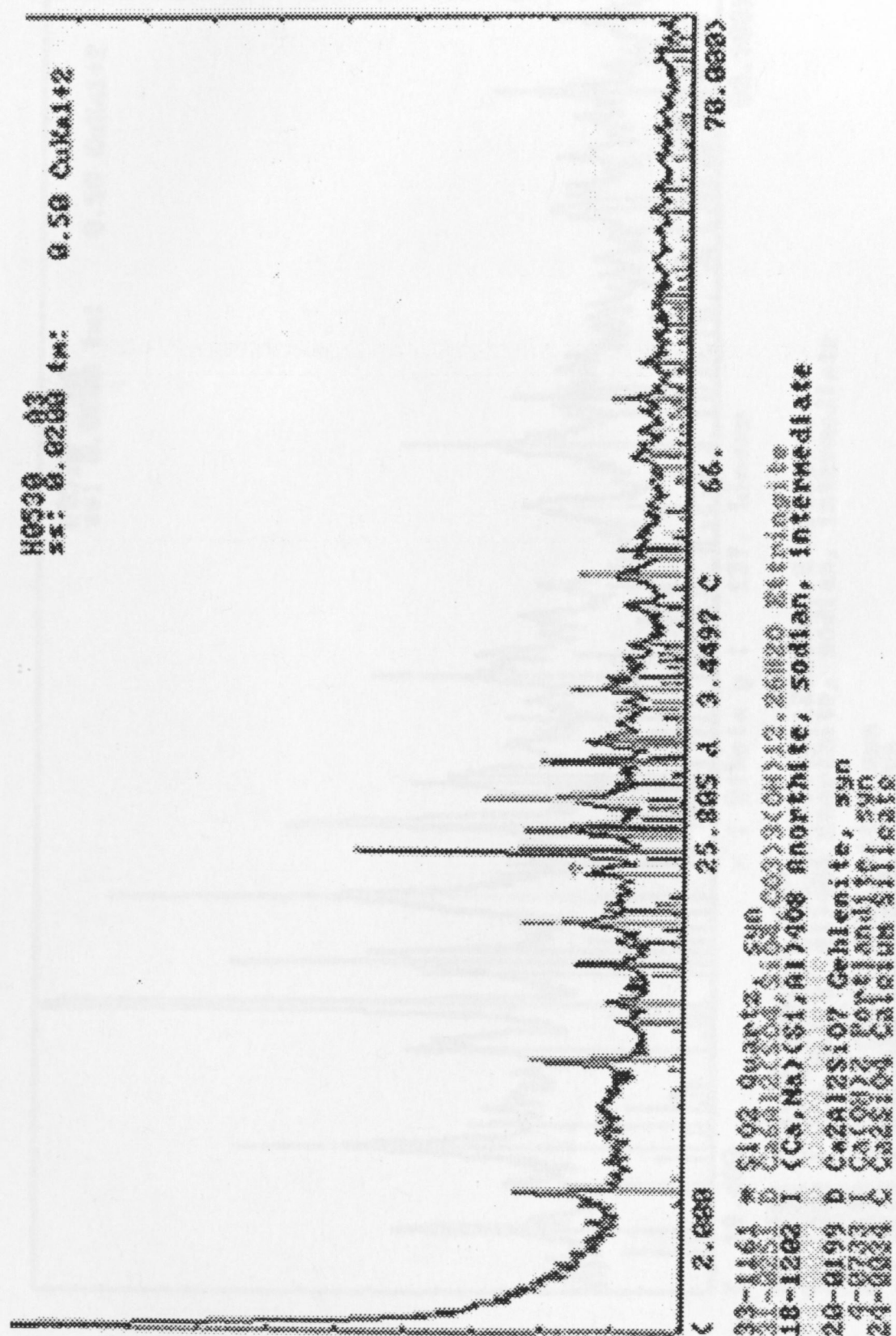
ΕΙΚΟΝΑ Π.9: Ακτινογραφήματα ενυδατωμένης Ι.Τ.Π. Νο.1 σε ηλικίες ενυδάτωσης: 6 ώρες, 1 ημέρα, 2 ημέρες, 7 ημέρες και 28 ημέρες



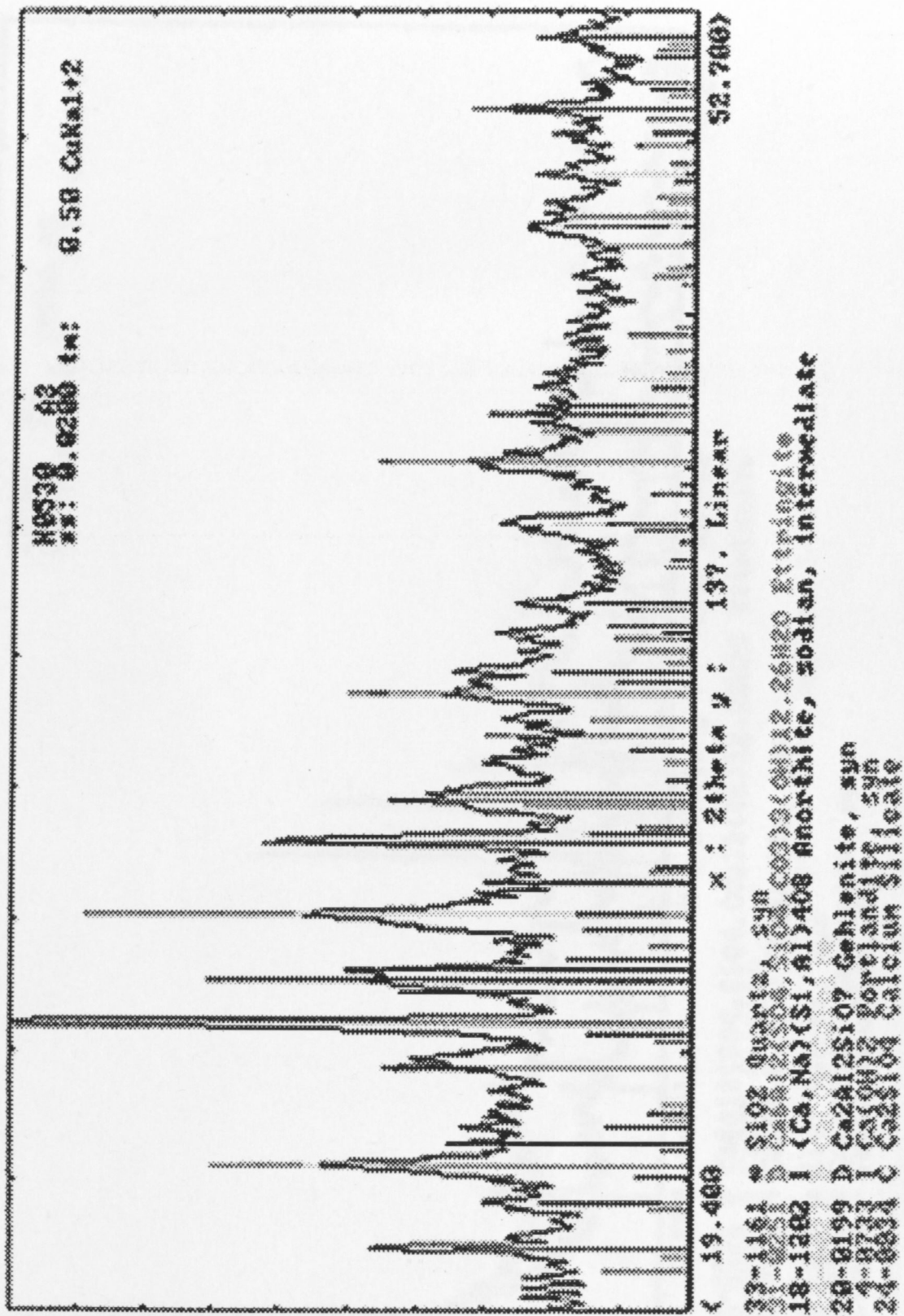
ΕΙΚΟΝΑ Π.10: Ακτινογραφήματα ενυδατωμένης Ι.Τ.Π. Νο.2 σε ηλικίες ενυδάτωσης: 6 ώρες, 1 ημέρα, 2 ημέρες, 7 ημέρες και 28 ημέρες



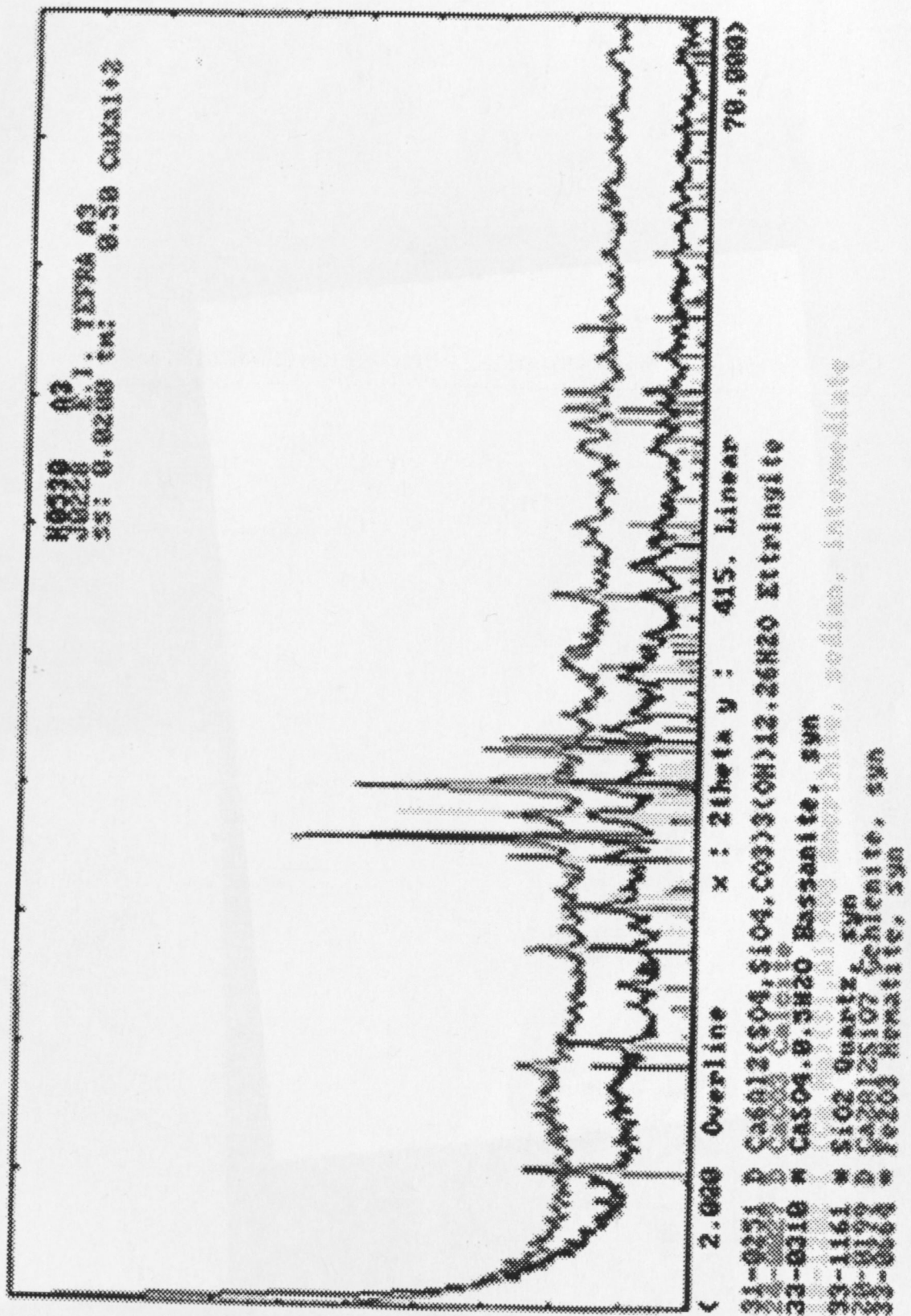
ΕΙΚΟΝΑ Π.11: Ακτινογραφήματα ενυδατωμένης Ι.Τ.Π. Νο.3 σε ηλικίες ενυδάτωσης: 6 ώρες, 1 ημέρα, 2 ημέρες, 7 ημέρες και 28 ημέρες



ΕΙΚΟΝΑ Π.12: Ακτινογράφημα ενυδατωμένης Ι.Τ.Π. Νο.2 ηλικίας 2 ημερών



ΕΙΚΟΝΑ Π.13: Ακτινογράφημα ενυδατωμένης Ι.Τ.Π. No.2 ηλικίας 2 ημερών όπου διακρίνεται το C₂S



ΕΙΚΟΝΑ Π.14: Συγκριτικό ακτινογράφημα ενυδατωμένης Ι.Τ.Π. Νο.2 σε ηλικίες ενυδάτωσης 2 ημέρες (HO530) και 2 χρόνια αντίστοιχα (JO228).

